

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Copolimerización aniónica de acroleína

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Roberto Sastre Muñoz

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695613

T₁

66.0

SAS

COPOLIMERIZACION ANIONICA DE ACROLEINA

M E M O R I A

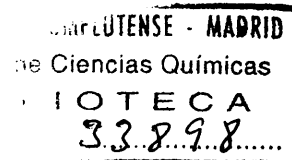
que presenta

ROBERTO SASTRE MUÑOZ

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

b24987839
(37390855



INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO

del

Patronato "Juan de la Cierva" (C. S. I. C.)

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" (C.S.I.C.) bajo la dirección del Dr. D. José Luis Mateo López, a quien expreso mi agradecimiento por su constante ayuda y permanente magisterio.

Al Instituto de Plásticos y Caucho mi reconocimiento más sincero por las facilidades dispensadas a este trabajo que han hecho posible la realización del mismo.

Madrid, Marzo de 1970

INDICE

Páginas

INTRODUCCION

- La acroleína 1
- Aspectos generales de la copolimerización aniónica 9

ANTECEDENTES 15

A: COPOLIMERIZACION DE ACROLEI- NA CON MONOMEROS VINILICOS 19

- I Copolimerización de acroleína -
acrilonitrilo con sodio y litio en
acetona 31
- Influencia de la temperatura 35
- Tiempo de reacción 39

- II Copolimerización de acroleína-
acrilonitrilo con piperidina 43
- Influencia de diversos facto-
res sobre la reacción de co-
polimerización 44
- disolventes 44

Páginas

temperatura	51
concentraciones	60
tiempo de reacción	64
- Estudio de los componentes de reacción entre acrilonitrilo y piperidina	67
- Estudio turbidimétrico	72
- Relaciones de reactividad	76

B: COPOLIMERIZACION DE ACROLEI-
NA CON MONOMEROS EPOXY

- Sódio y Litio en dispersión	84
- Piperidina	86
- Cianuro sódico	87

C: COPOLIMERIZACION DE ACROLEI-
NA CON ALDEHIDOS

Acroleína - Acetaldehído y Acro- leína - Benzaldehído con Cianuro sódico	95
- Estudio estructural	98
espectroscopía de R.M.N.	99
espectroscopía I.R.	107
- Influencia de diversos factores sobre la reacción de copolime- rización	116

Páginas

temperatura	116
concentración de monómeros	127
concentración de catalizador	136
tiempo de reacción	142
- Relaciones de reactividad	149
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	158
- Materiales	159
monómeros	159
disolventes	163
catalizadores	165
- Ensayos de copolimerización	167
- Ensayos encaminados a la deter-	
minación de estructuras	176
determinación de pesos molecu-	
lares	176
análisis turbidimétrico	181
espectroscopia infrarroja	183
espectroscopia de resonancia	
protónica	184
<u>CONCLUSIONES</u>	185
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	193

I N T R O D U C C I O N

ACROLEINA

La acroleína ha sido considerada de siempre como un material de amplias posibilidades en síntesis orgánica. Hasta los años cuarenta era sintetizada a partir de la glicerina, siendo pues su manufactura a toda vista antieconómica hasta esta fecha, lo que ha motivado que en la actualidad, la química de esta sustancia, en cuanto a desarrollos prácticos se refiere, no presente la evolución que cabría esperar de su reactividad y potencialidad como material básico e intermedio de síntesis.

El primer proceso importante de interés comercial, encaminado a la síntesis de la acroleína, fué el de la firma alemana Degussa (1, 2, 3), la cual produce acroleína con rendimiento del 70 al 85 %, por condensación en fase de vapor de acetaldehído y formaldehído en presencia de un catalizador, tal como fosfato tricálcico.

Sin embargo, el punto de partida para la utilización de la acroleína como fuente de productos químicos diversos, fué el descubrimiento realizado en los laboratorio de la Shell Development Company (4), según el cual el propileno puede oxidarse en fase de

vapor por medio de oxígeno o aire y en presencia de óxido cuproso, para dar altos rendimientos en acroleína. En la actualidad Shell Chemical Company produce comercialmente este producto, utilizando la mayor parte de su producción en la manufactura de glicerina, si bien anuncia en etapa de desarrollo nuevos productos a partir de la acroleína.

Otras importante compañías han desarrollado en los últimos años catalizadores efectivos para la transformación del propileno en acroleína. Entre otras la Standard Oil of Ohio (5) patenta un proceso para la producción de acroleína por contacto en fase de vapor del propileno y oxígeno en presencia de un catalizador a base de fosfomolibdato de bismuto sobre soporte de sílice. También la FARBENFABRIKEN BAYER A.G. (6), Unión Carbide Corporation (7) así como MONTECATINI (8), han patentado procedimientos que difieren entre sí únicamente en la naturaleza del catalizador.

Este desarrollo de la síntesis de la acroleína a partir del propileno ha abierto extraordinarias perspectivas para dicho material, habiéndose intensificado la labor investigadora que sobre el mismo ya existía. Así mismo, y fruto de esta labor son los nuevos productos anunciados en etapa de desarrollo, colocando todo ello a la acroleína como material de gran interés y de extraordinarias posibilidades, tanto desde el punto de vista teórico como práctico.

Vamos a considerar algunos puntos generales de la estructura molecular y de enlace de la acroleína, con objeto de establecer posibilidades de la misma en el campo de la polimerización.

Su molécula $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$

1 2 3

contiene dos dobles enlaces en posición conjugada, pudiéndose considerar por tanto como un dieno 1,3 si bien, con los dobles enlaces de diferente carácter y reaccionabilidad. En principio, la acroleína debe presentar las reacciones características del grupo aldehído, del doble enlace olefínico y algunos de los enlaces conjugados, por lo que el número y posibilidades de reacción de esta molécula son realmente considerables, aunque en algunos casos es esta polireaccionabilidad la que hace difícil la preparación de derivados con altos rendimientos, debido a la dificultad de dirigir la reacción selectivamente a través de uno de los grupos funcionales.

La estructura molecular de la acroleína ha sido elucidada por Macke (9), Fine (10) y Wagner (11) y su distribución electrónica por Coulson (12) y Polansky (13). Los resultados obtenidos por los mismos, son los siguientes:

POLANSKY	0,672	1,040	0,543	1,743	DISTRIBUCION
COULSON	0,826	1,051	0,625	1,495	ELECTRONICA

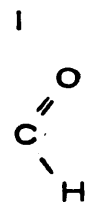
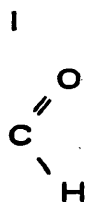
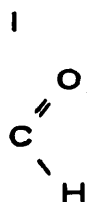
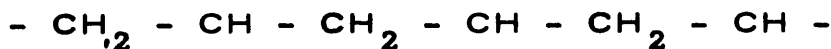


POLANSKY	1,025	0,549	0,595	CARACTER DE
COULSON	0,920	0,374	0,819	DOBLE ENLACE

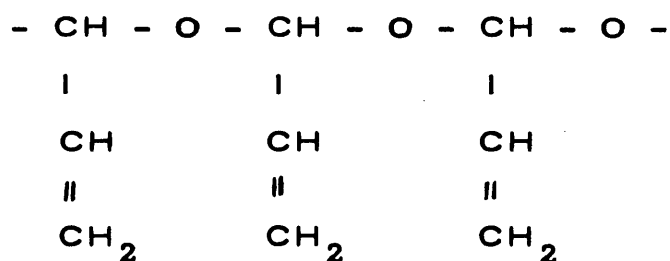
A la vista de estos valores, es de esperar que el doble enlace más polarizado debe ser atacado por catalizadores iónicos con gran facilidad. Así pues un catalizador aniónico debería atacar primero al carbono con menor intensidad electrónica, el C_3 , siempre que no lo impidan otras causas.

La molécula de acroleína presenta pues en principio tres posibilidades de crecimiento:

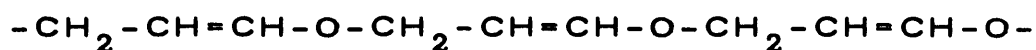
a) activación del doble enlace olefínico con formación de cadenas con grupos aldehídos libres:



b) activación del doble enlace carbonilo, dando lugar a un poliacetal:



c) a través de la posición 1-4 para dar un polivinil-éter:



y naturalmente combinaciones de estos tres tipos.

Son bien conocidos en la actualidad los productos obtenidos al polimerizar acroleína por vía radical, polimerización que transcurre a través del doble enlace olefínico (14-16). Shell Chemical Company ha desarrollado polímeros de este tipo y derivados de éstos solubles en agua y otros disolventes, que presentan propiedades interesantes. Estos polímeros se encuentran ya comercializados bajo los nombres de ALDOMER, ALDOMER 110 Y ALDOMER B.

En contraste con la polimerización vía radical, los trabajos de investigación sobre polimerización iónica de acroleína sólo aportan contribuciones muy generales respecto a la estructura y morfología de dichos polímeros, debido a que dichos productos suelen entre-

cruzarse, bien durante la polimerización, bien durante las manipulaciones necesarias para su recuperación.

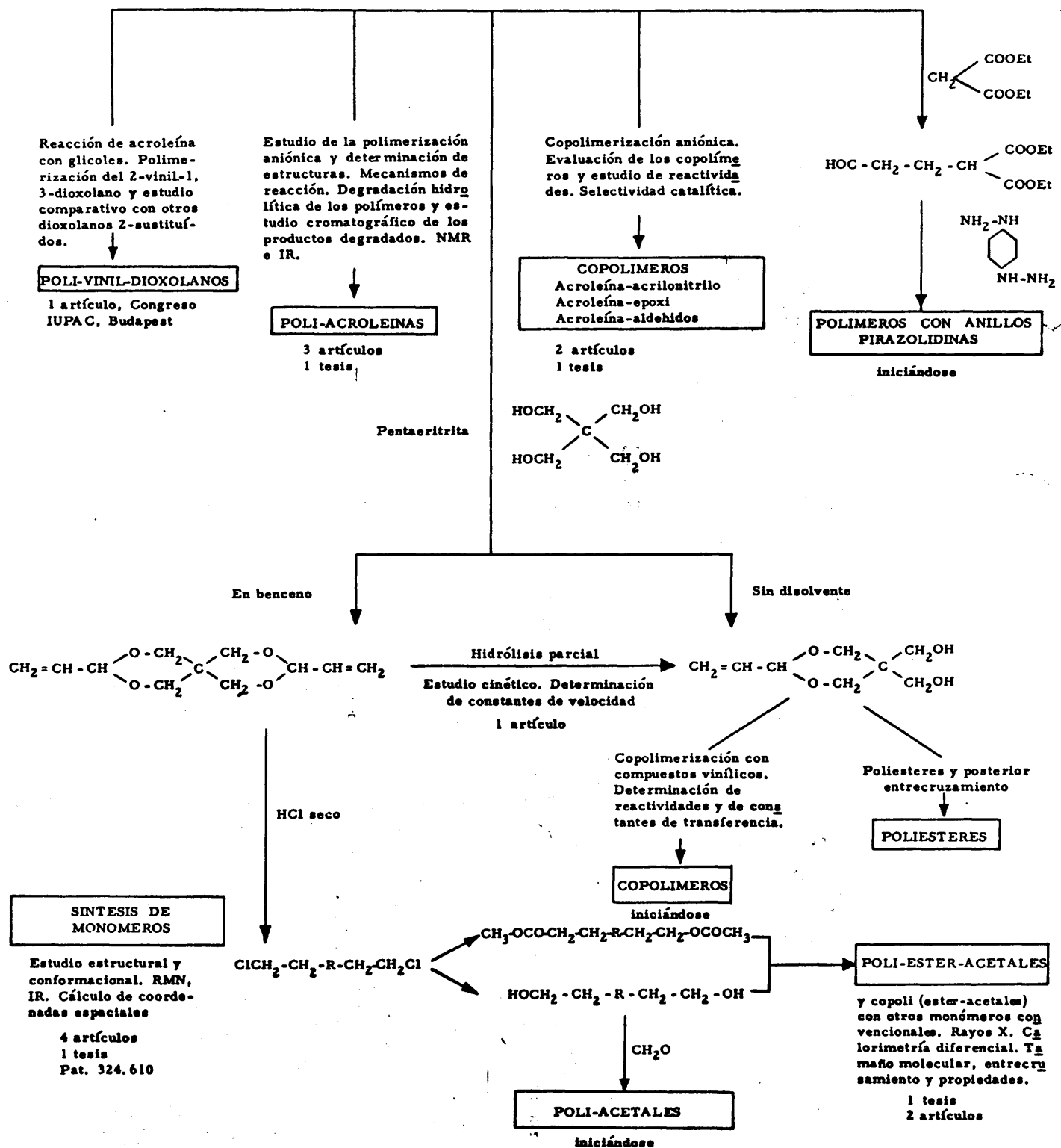
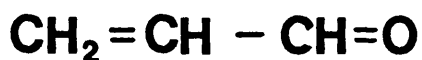
Los polímeros obtenidos por vía catiónica (17, 18, 19), son productos de bajo peso molecular con un contenido en dobles enlaces del 30% y en grupos aldehídos del 15%, endureciéndose y haciéndose insolubles a los pocos días de preparados.

La polimerización de la acroleína por medio de catalizadores aniónicos, presenta una marcada selectividad hacia el grupo aldehído. Esta selectividad viene condicionada por el catalizador aniónico empleado, así como por la temperatura de trabajo elegida. En los últimos trabajos realizados, en los que son empleados los sistemas sodio-naftaleno, butil litio, trifenil metil sodio, etc., se obtienen polímeros solubles con un alto contenido en dobles enlaces (20). Cuando son empleados metales alcalinos como sistema iniciador (21), la selectividad de polimerización de la acroleína a través del grupo aldehído es francamente acentuada, obteniéndose poliacroleínas lineales con un 70% de dobles enlaces libres. Más recientemente se ha conseguido una total selectividad en la polimerización de este monómero al ser empleados cianuros metálicos como catalizadores (22-23), obteniéndose polímeros lineales en los que la adición a través del grupo carbonilo ha sido del 100%.

Así pues a la vista de estos trabajos, en los cuales se ha logrado dirigir selectivamente la entrada de la acroleína en la cadena que crece a través de uno de sus grupos funcionales, parece evidente el interés que presenta este monómero en cuanto a las posibilidades de polimerización con otros monómeros, bien por que se deseen combinar grupos diferentes para un fin determinado, bien por que interesara introducir dobles enlaces en las cadenas poliméricas para su posterior activación con vistas a la preparación de materiales entrecruzados termoestables.

Nuestro propósito fundamental lo constituye el estudio de la copolimerización aniónica de la acroleína con diversos monómeros convencionales de tipo vinílico, epoxídico y aldehídos, investigandose la viabilidad de dichas reacciones y las características de los copolímeros formados en los casos que dicha formación tenga lugar.

Este trabajo forma parte de un extenso programa de investigación, que se encuentra en avanzado estado de realización en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" acerca del estudio de la transformación de la acroleína y de sus derivados en compuestos macromoleculares. Un esquema de dicho programa se da en la página siguiente:



ASPECTOS GENERALES DE LA COPOLIMERIZACION ANIONICA.

Se ha venido considerando durante algún tiempo, que la copolimerización iónica difiere de la copolimerización radical en dos importantes puntos:

- a) Las reactividades relativas de los dos monómeros dependen del carácter electrón-aceptor o electrón-donador de los sustituyentes del doble enlace.
- b) Los dos tipos de cadena iónicas en crecimiento presentan similar reactividad hacia los dos monómeros, predominando la presencia de una carga iónica sobre cualquier otra consideración.

Así pues, teniendo en cuenta estas consideraciones, es de esperar que la cinética de copolimerización esté gobernada por la condición $R_1 = 1/R_2$ ó R_1 por $R_2 = 1$ siendo R_1 y R_2 las conocidas relaciones de reactividad.

Efectivamente, gran número de casos de copolimerización catiónica cumplen con esta condición, e incluso algunos de copolimerización aniónica. Sin embargo, los últimos trabajos sobre copolimerización aniónica han tendido más a desaprobar que a confirmar este punto de vista. Esta actual tendencia viene

apoyada en el hecho de que los carbaniones implicados en la copolimerización, raramente existen como iones libres disociados, sino que éstos, generalmente están asociados formando pares de iones. Tales pares de iones implican a su vez la existencia de efectos estéricos considerables así como una influencia marcada de la naturaleza de los disolventes empleados.

Los primeros estudios sobre copolimerización aniónica (25-27) iniciados hacia el 1950, estuvieron encaminados a determinar la naturaleza del mecanismo aniónico de polimerización. Para ello se basaron en los valores encontrados para las relaciones de reactividad de diversos pares de monómeros, apreciablemente diferentes de los hallados en copolimerización radical o catiónica. Sacan en conclusión que el proceso de copolimerización aniónica es comparable a una reacción general ácido-base, pudiéndose clasificar los aniones como más o menos activos de acuerdo con su mayor ó menor "basicidad". Sin embargo, la correlación entre la basicidad de un ión con la aptencia del mismo a adicionar un monómero no está siempre justificada (28), y hay que tener en cuenta por otra parte, que toda adición aniónica puede comprender un ión libre ó un par iónico que en principio debían exhibir diferentes caracteres "ácidos".

A pesar de los errores a que inicialmente condujeron las primeras investigaciones sobre copolimerización aniónica, la investigación en este campo se ha incrementado considerablemente a raíz del nacimiento

de los catalizadores de polimerización estereoespecífica.

Como ya hemos indicado, la llegada de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta, a pesar de la complejidad que entrañaba el estudio de estos sistemas catalíticos heterogeneos, impulsaron considerablemente las investigaciones en el campo de la copolimerización aniónica.

KOROTJOV y colaboradores (29-32) fueron probablemente los primeros en llevar a cabo un estudio de copolimerización por medio de metales alcalinos y compuestos organometálicos. En dicho estudio demuestran que tanto la naturaleza del metal como el tipo del disolvente tienen una marcada influencia en el transcurso de la copolimerización.

Aproximadamente al mismo tiempo TOBOLSKY y colaboradores centraron su atención en elucidar el mecanismo de copolimerización iniciada por metales alcalinos (33-35).

Las anomalías observadas en el transcurso de sus trabajos, les indujeron a proponer la existencia de dos mecanismos simultáneos de copolimerización: radical y aniónico, que originan la formación de copolímeros de bloque. Proponen un esquema cinético partiendo de la base de que ambos procesos son si-

multáneos debido a la naturaleza del proceso de iniciación: transferencia de un electrón del metal alcalino al monómero.

Así mismo, Tobolsky y colaboradores estudiaron el efecto de varios disolventes, sobre varios pares de monómeros, cuando eran utilizados Na y Li como catalizadores (36-37). Hacen hincapié fundamentalmente en la influencia del poder solvatante del disolvente para con los iones existentes en el proceso de copolimerización.

Gran número de trabajos posteriores (38-42) han estado encaminados a determinar las relaciones de reactividad de varios pares de monómeros con diversos catalizadores.

O'Driscoll y Kuntz (43-44) consideran los datos experimentales obtenidos en la copolimerización aniónica desde un punto de vista teórico, determinando las correspondientes ecuaciones de composición del copolímero atendiendo a las diferencias de polaridad de los diversos monómeros.

Estos autores a su vez, justifican el comportamiento "anormal" encontrado en algunas copolimerizaciones aniónicas, al observar el gran cambio de entropía que supone la adición de una unidad de monómero al final de una cadena en crecimiento.

Comparando esta adición para los diversos tipos de monómeros, estos autores discuten y demuestran la innecesidad de pensar en una solvatación preferencial del final de cadena por uno de los monómeros, como antes había sido propuesto.

Recientemente han surgido nuevas complicaciones al ser utilizados como catalizadores metales alcalinos. Así OVERBERGER y colaboradores (45) al utilizar litio metálico en dispersión como iniciador, observan y comprueban que en las primeras etapas de la iniciación, tiene lugar un fenómeno de adsorción preferencial de uno de los monómeros sobre la superficie del catalizador, debida a la cual ese monómero es homopolimerizado. El homopolímero vivo formado, comienza eventualmente a desprenderse de la superficie del catalizador, difundiéndose en el seno de la solución y reaccionando entonces con el otro monómero. Este fenómeno conduce pues, a la formación de copolímeros de bloque. A observaciones y conclusiones similares han llegado Laita y Szwarc (46), y aunque la composición de los copolímeros resultantes se desvía de las esperadas sobre la base del esquema convencional de copolimerización, el mecanismo clásico es aplicado rigurosamente al sistema investigado.

Así pues, debido a que las consideraciones clásicas sobre copolimerización aniónica está justificada solamente para unos pocos sistemas, las líneas

actuales de trabajo en este campo, están encaminados a establecer una concordancia entre los resultados predichos por los modelos teóricos y los datos experimentales.

Debido al uso reciente de iniciadores organoalcalinos, solubles en disolventes inertes, y que posibilitan pues que las copolimerizaciones aniónicas transcurran en medio homogéneo, es factible ahora determinar las constantes absolutas de propagación, las relaciones de reactividad, así como las constantes de reacción entre aniones y monómeros (47-51). Por lo tanto partiendo de un simple estudio cinético son abordables los problemas que tiene hoy día planteados la copolimerización aniónica.

ANTECEDENTES

COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA

A pesar de la actualidad que va tomando la polimerización de acroleína, como muestran los trabajos aparecidos recientemente, muy poco es lo que se sabe sobre los copolímeros a que puede dar lugar la misma, a pesar de presentar la acroleína, como antes hemos visto, dos enlaces polimerizables. Esta polifuncionabilidad parece predecir a priori grandes posibilidades en cuanto a la utilización de la acroleína como comonómero.

La primera noticia acerca de la capacidad de copolimerización de la acroleína se encuentra en una patente U.S.A. de 1.957 (52); poco después R.C. Schulz y colaboradores realizaron un estudio sobre la copolimerización de acroleína con monómeros vinílicos, utilizando catalizadores redox (53). En dicho trabajo estudian las relaciones de reactividad de los distintos pares de monómeros utilizados, calculando asimismo los valores Q y e , basándose en los cuales es discutido el comportamiento de la acroleína como comonómero en los sistemas utilizados.

Hacia la misma época se da cuenta de la obtención de productos de adición con cierto carácter insaturado, al polimerizar acroleína, con óxidos,

tales como epicloridrina y óxido de estireno (54).

Más recientemente ha sido copolimerizada la acroleína con acrilonitrilo, acrilamida, acetato de vinilo y metacrilato de metilo (55), así como con ácido acrílico (56). En todos los casos fueron utilizados iniciadores radicales, en medio acuoso y en dimetilformamida, consiguiéndose que la copolimerización transcurriese en medio homogéneo únicamente cuando era utilizada la dimetilformamida como disolvente, siempre que las conversiones no superasen el 20 %. Asimismo la copolimerización de acroleína con los monómeros antes mencionados ha sido descrita en varias patentes (57-61).

Si bien son escasos los conocimientos existentes acerca de la copolimerización de la acroleína vía radical, más escasos aún son los relativos a la copolimerización vía aniónica; sólo hemos encontrado en la bibliografía dos referencias de copolimerización iónica de acroleína, una utilizando catalizadores catiónicos tipo Friedel-Crafts (62) con éteres vinil aromáticos como comonómero desconociéndose la estructura real de los copolímeros obtenidos, y la otra referente a un terpolímero con formaldehído y acetaldehído altamente entrecruzado, insoluble por tanto (63), obtenido utilizando como catalizador triálquil aluminio.

En cuanto a antecedentes sobre copolimerización de acroleína utilizando catalizadores típicamente anió-

nicos hasta el momento no ha sido reportada ninguna comunicación, careciéndose pues totalmente de antecedentes acerca de dicho proceso.

El conocimiento adquirido en nuestros laboratorios sobre la gran selectividad que presentan ciertos catalizadores de tipo aniónico hacia el grupo carbonilo de la acroleína, junto con, por un lado, el interés intrínseco que encierra el conocimiento de la copolimerización aniónica de la acroleína y por otro la posibilidad de obtener nuevos productos poliméricos con centros activos a lo largo de la cadena, han sido las razones principales que nos han llevado al estudio de la copolimerización de esta reactiva sustancia con compuestos vinílicos, epoxídicos y aldehídicos.

A

**COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA CON MONOMEROS
VINILICOS**

COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA CON MONOMEROS VINILICOS

En este capítulo damos cuenta de los resultados obtenidos en la copolimerización de acroleína con compuestos de tipo vinílico.

Para el estudio de la citada copolimerización hemos elegido tres monómeros de diferentes reactividades en cuanto a su capacidad de copolimerización frente a catalizadores aniónicos. Estos han sido: estireno, metacrilato de metilo y acrilonitrilo. El estudio de la copolimerización aniónica de estos monómeros entre sí, así como con toda una serie de diferentes monómeros (64-69), permite establecer un orden relativo de actividades, atendiendo a las diferencias encontradas para las reactividades relativas de estos tres monómeros en los sistemas ya estudiados

Este orden es el siguiente:

ACRILONITRILLO > METACRILATO DE METILO > ESTIRENO

Es de destacar la coincidencia entre este orden de creciente de reactividades de los tres monómeros y el orden también decreciente del carácter electrón-aceptor de los sustituyentes, en los respectivos monómeros.

Hemos escogido una serie de catalizadores de polimerización aniónica de probada efectividad en la for-

mación de la poliacroleína acetálica; sodio y litio en dispersión de parafina estudiados en nuestros laboratorios (70), y que conducen a la formación de un polímero con un 70 % de insaturación; cianuro sódico, el cual como posteriormente se ha comprobado, presenta una selectividad total a polimerizar la acroleína por el doble enlace carbonílico (71); y la piperidina, catalizador aniónico típico, probado asimismo por Schulz como efectivo en la obtención de poliacroleínas insaturadas (72).

Basándonos en la polimerización preferencial de la acroleína a través del doble enlace carbonílico, hemos pretendido obtener copolímeros de acroleína con diversos monómeros vinílicos en los que la acroleína siga manteniendo al copolimerizar la citada selectividad.

Debido asimismo al marcado efecto que ejerce la acción del disolvente sobre los procesos de polimerización aniónica, hemos utilizado una serie de ellos atendiendo preferentemente al carácter más o menos polar de los mismos. Estos han sido: benceno, tolueno, tetrahidrofurano, dioxano, acetona, y N-N'dimetilformamida.

En primer lugar hemos realizado un detallado "sondeo", tomando como variables para las reacciones de α los diversos pares de monómeros; el tipo de catalizador

el disolvente, las relaciones monoméricas y la temperatura. Damos en las tablas I, II, III y IV una relación resumida de los resultados obtenidos.

T A B L A I

Monómeros	Relación de monómeros (en volumen)	Catalizador	Disolvente	Temperatura °C.	Producto de reacción
-----------	---------------------------------------	-------------	------------	--------------------	----------------------

Acroleína-Estireno	1/1	Na dispersion (varias proporc.)	THF	-30 y 30	Poliacroleína
"	"	"	ACETONA	-30 y 30	"
"	"	"	BENCENO	-30 y 30	"
"	"	"	TOLUENO	-30 y 30	"
"	"	"	DMF.	- 30 y 30	"
"	"	"	NINGUNO	-30 y 30	"
"	(1/2, 1/3, 1/6, 1/10)	"	THF.	30	"
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	TOLUENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	DMF.	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"

T A B L A I (continuación)

Monómeros	Relación de monómeros (en volumen)	Catalizador	Disolvente	Temperatura °C.	Producto de reacción
Acroleína-Metacri- lato de metilo.	1/1	Na dispersión (varias proporc.)	THF	30	Poliacroleína
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	TOLUENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	DMF.	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"
"	(1/2, 1/4)	"	THF.	"	"
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	TOLUENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	DMF.	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"

T A B L A I (continuación)

Monómeros	Relación de monómeros (en volumen)	Catalizador	Disolvente	Temperatura °C.	Producto de reacción
-----------	---------------------------------------	-------------	------------	--------------------	----------------------

=====

Acroleína-Acrilonitrilo	1/3	Na dispersión (varias proporc.)	THF	30 y -30	Poliacroleína
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	TOLUENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	Copolímero
"	"	"	NINGUNO	"	Poliacroleína

=====

T A B L A II

Monómeros	Relación de monómeros	Catalizador	Disolvente	Temperatura	Producto de reacción
Acroleína-Estireno	(1/1, 1/2, 1/4)	Li dispersión (varias proporc.)	THF	50, 30, 20, -20	Poliacroleína
"	"	"	BENCENO	30	"
"	"	"	TOLUENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	DMF.	"	"
Acroleína-Meta-crilato	(1/2, 1/4)	"	THF.	"	"
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
Acroleína-acrilonitrilo	(1/2, 1/3, 1/4)	"	THF.	"	"
"	"	"	TOLUENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	Copolímero

T A B L A III

Monómeros	Relación de monómeros	Catalizador	Disolvente	Temperatura	Producto de reacción
Acroleína-Estireno	(1/2, 1/4)	Piperidina (1 a 5%)	THF	30 y -30	Poliacroleína
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
Acroleína-Metacrilato	"	"	THF.	"	"
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
Acroleína-Acrilonitrilo	"	"	THF.	"	Copolímero
"	"	"	BENCENO	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	DMF.	"	"
"	"	"	ACETATO DE ETILO	"	"
"	"	"	NITROBENCENO	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"

T A B L A IV

Monómeros	Relación de monómeros	Catalizador en DMF	Disolvente	Temperatura	Producto de reacción
=====	=====	=====	=====	=====	=====
Acroleína-Estireno	1/4	CNNa (varias proporc.)	THF	-30 y 30	Poliacroleína
"	"	"	DMF	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"
Acroleína-Metacrilato	"	"	THF	"	"
"	"	"	DMF	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"
Acroleína-acrilonitrilo	"	"	THF	"	"
"	"	"	DMF	"	"
"	"	"	ACETONA	"	"
"	"	"	NINGUNO	"	"
=====	=====	=====	=====	=====	=====

Es sabido que una mezcla de dos o más monómeros pueden copolimerizar aniónicamente si el anión derivado de uno de los monómeros reaccionantes, forma un enlace covalente con el otro monómero y viceversa. Esta condición no se cumple para cualquier par de monómeros, pudiendo transcurrir la "copolimerización" iónica bien por homopolimerización independiente de ambos pares de monómeros (73), o bien por homopolimerización de uno de ellos, comportándose el otro monómero como un disolvente inerte (74).

Así pues, por un lado, el transcurso de la reacción viene gobernado por la naturaleza de los monómeros, ya que marcadas diferencias en las reactividades de los mismos conducen a la obtención de homopolímero, como es el caso en las parejas ACROLEINA-ESTIRENO y ACROLEINA-METACRILATO DE METILO. Cuando estas diferencias son más próximas la formación de copolímero tiene lugar; ACROLEINA-ACRILONITRILLO. Por otro lado, la naturaleza del contra-ión y del disolvente utilizado juegan, como puede apreciarse observando las tablas precedentes para la pareja acrilonitrilo-acroleína, un papel decisivo, ya que condicionan la formación o no formación de copolímero.

El estudio de copolimerización de acroleína-compuestos vinílicos queda centrado pues en la pareja acroleína-acrilonitrilo; los sistemas catalíticos Na o Li en acetona y piperidina en diversos medios son, entre los ensayados, los que han dado lugar a copolímero. A continuación damos cuenta del estudio de copolimerización

de acroleína-acrilonitrilo en los dos sistemas catalíticos reseñados, así como, de la caracterización estructural de los copolímeros sintetizados.

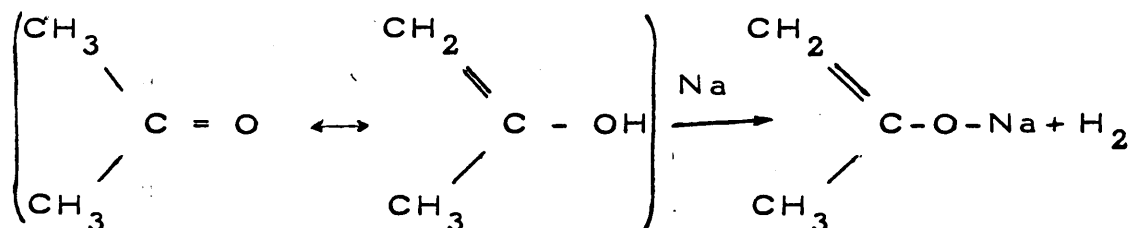
**Copolimerización de Acroleína-Acrilonitrilo con
Sodio y Litio en Acetona**

El sistema acroleína-Acrilonitrilo al emplear Sodio y Litio como iniciadores solo conducen a la formación de copolímero cuando es utilizada la acetona como disolvente.

La reacción transcurre en medio heterogéneo formándose desde las primeras etapas de las misma una pequeña parte de copolímero insoluble en el medio de reacción, permaneciendo la mayor parte del copolímero soluble en acetona.

El hecho de que la formación de copolímero tenga lugar exclusivamente al ser empleada la acetona como disolvente, y que la misma no tenga lugar cuando son utilizados disolventes considerados típicamente aniónicos, nos indujo a pensar en un principio en la formación de un producto de reacción entre el Sodio o el Litio y la Acetona que actuase como catalizador efectivo de la reacción.

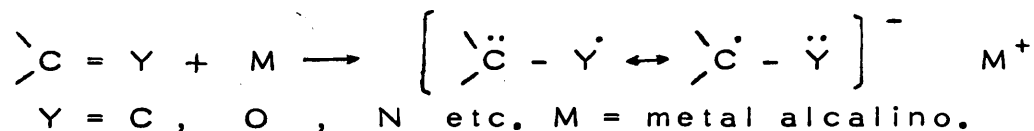
En efecto, teniendo en cuenta la enolización de la acetona parece presumible la formación del correspondiente enolato alcalino al ser tratada la misma con sodio o litio:



Con el fin de comprobar si efectivamente era este enolato de sódio o litio el verdadero catalizador, se trató de reproducir la obtención del copolímero ACRO LEINA-ACRILONITRILLO en acetona, utilizando directamente etilato de sódio en sustitución del sódio. El transcurso de la reacción, excesivamente lento comparado con las catalizadas con sódio o litio, así como, el análisis del producto resultante de la misma, que arrojaba un contenido en acrilonitrilo muy bajo, comparado con el obtenido cuando son utilizados sódio o litio, nos hizo desechar la hipótesis inicialmente propuesta.

Como antes hemos indicado, la acetona no está con siderada como un disolvente típicamente aniónico, no siendo pues utilizada corrientemente cuando se trata de procesos aniónicos.

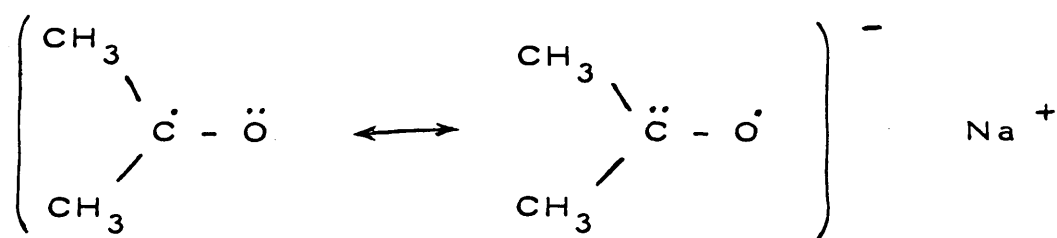
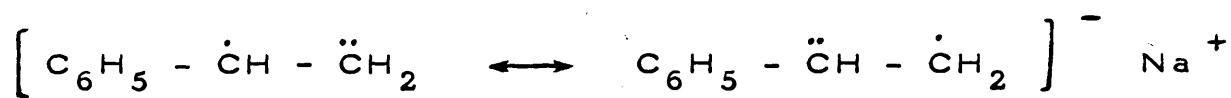
No obstante la adición de metales alcalinos a los dobles enlaces de compuestos orgánicos, formando un ión-radical intermedio, es un proceso relativamente común:



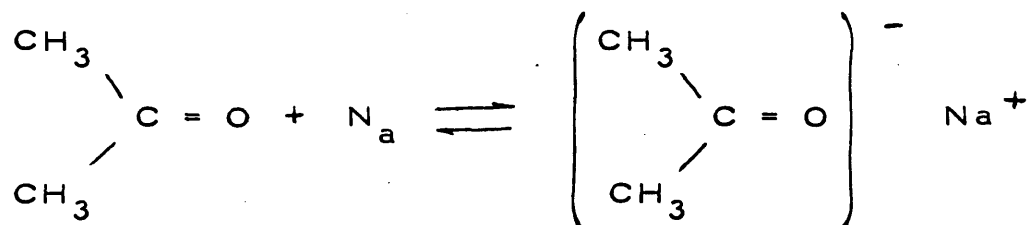
Estos compuestos intermedios ión-radical han sido detectados y estudiados espectroscópicamente en varios casos (75-77). En algunos de ellos, estos compuestos intermedios ión-radical conducen a la formación de di

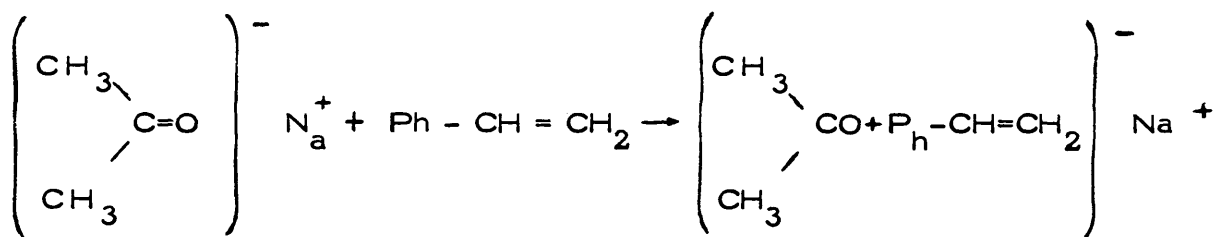
meros o polímeros e incluso a simples productos de reducción.

J. Kochi (78) da cuenta que la polimerización aniónica de estireno con sodio en medio acetónico prácticamente no ocurre, formándose principalmente diversos aductos de acetona-estireno. En este caso los iones-radical intermedios son:



Basándose en la co-reducción del estireno con varios compuestos carbonílicos, postulan que el radical aniión estireno se forma por transferencia electrónica del radical-aniión acetona-sodio, inicialmente formado:





Antecedentes en los que un proceso similar tiene lugar han sido estudiados ampliamente. Así por ejemplo la benzofenona radical-anión y el naftaleno radical-anión exhiben un comportamiento similar, bien como iniciadores de la polimerización o bien como agentes de reducción (79-80).

Así pues, el pensar en una posible transferencia electrónica del radical-anión acetona-sodio a cualquiera de los monómeros existentes en el medio de reacción, resulta más lógico que la hipótesis enolato sodio, a la vista de lo expuesto y de los resultados experimentales obtenidos.

Influencia de la temperatura. =====

La experiencia obtenida en la homopolimerización de acroleína, vía aniónica, nos muestra una mayor selectividad de polimerización a través del doble enlace carbonílico a medida que decrece la temperatura.

La polarización de moléculas polares viene afectada por la temperatura, observando un aumento de

aquella a medida que decrece la temperatura.

Dada la naturaleza de las uniones $\text{CO}^- \dots \text{Me}^+$ y de las $\text{C}^- \dots \text{Me}^+$ un descenso de temperatura debe afectar más acusadamente al enlace más polar, en este caso, el correspondiente al aldehído (alcoholato). Efectivamente, hemos observado como a medida que la temperatura de polimerización desciende, aumenta considerablemente la participación del enlace carbonilo en la homo y copolimerización de acroleína, como podemos comprobar en la figura 1ª, en la cual observamos una disminución apreciable en la absorción a 2.270 cm^{-1} , al pasar de 30°C . a 0°C , banda debida al grupo nitrilo, no siendo detectable la presencia de dicho grupo cuando la temperatura de trabajo alcanza los -30°C . Asimismo es observable un aumento en la absorción de las bandas que aparecen a 3.090 , 925 , y 995 cm^{-1} , debidas al grupo vinilo.

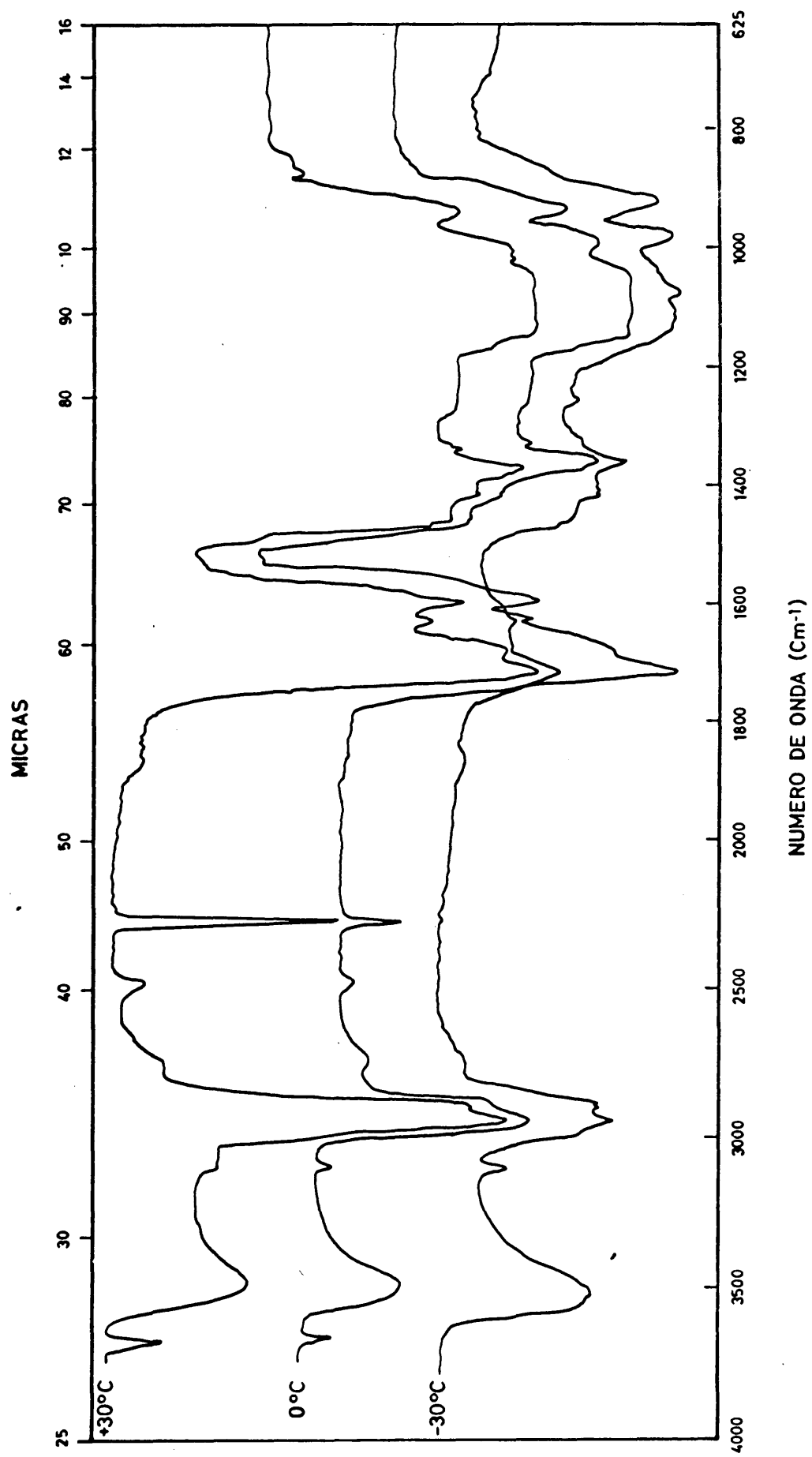


FIGURA 1

Tiempo de reacción

=====

La velocidad de copolimerización de acroleína-acrilonitrilo tanto con Na como con Li, cuando es empleada la acetona como disolvente transcurre dentro de unos límites acomodables de acuerdo con las condiciones de polimerización. En la figura 2 damos las curvas conversión-tiempo para ambos catalizadores, siendo la temperatura de trabajo 30°C. La naturaleza de los productos obtenidos con ambos catalizadores es prácticamente la misma, como revela la identidad de sus espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. Es observable, no obstante, una diferencia en cuanto a la velocidad de copolimerización, dando el Na origen a mayores velocidades como podemos apreciar en la figura 2.

El contenido en acrilonitrilo de los copolímeros obtenidos crece en ambos casos con el tiempo de reacción, si bien son superiores para las catalizadas con Li en suspensión como puede observarse en la figura 3 (tabla V).

Estos resultados están referidos a copolimerizaciones realizadas a 30°C y con idénticas cantidades de disolvente y monómeros, las tomas utilizadas para determinar las conversiones, sirvieron así mismo para determinar las composiciones de los diversos copolímeros.

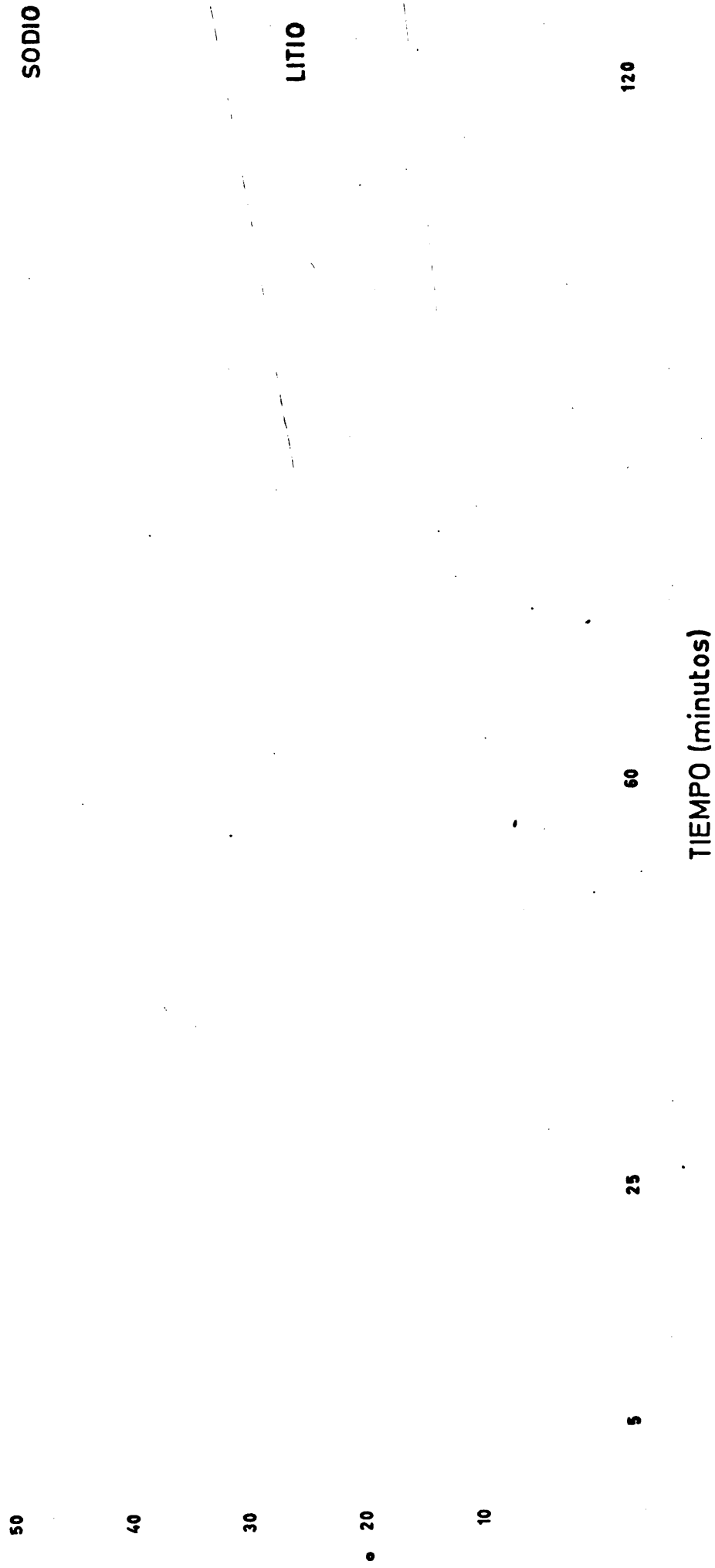


FIGURA 2

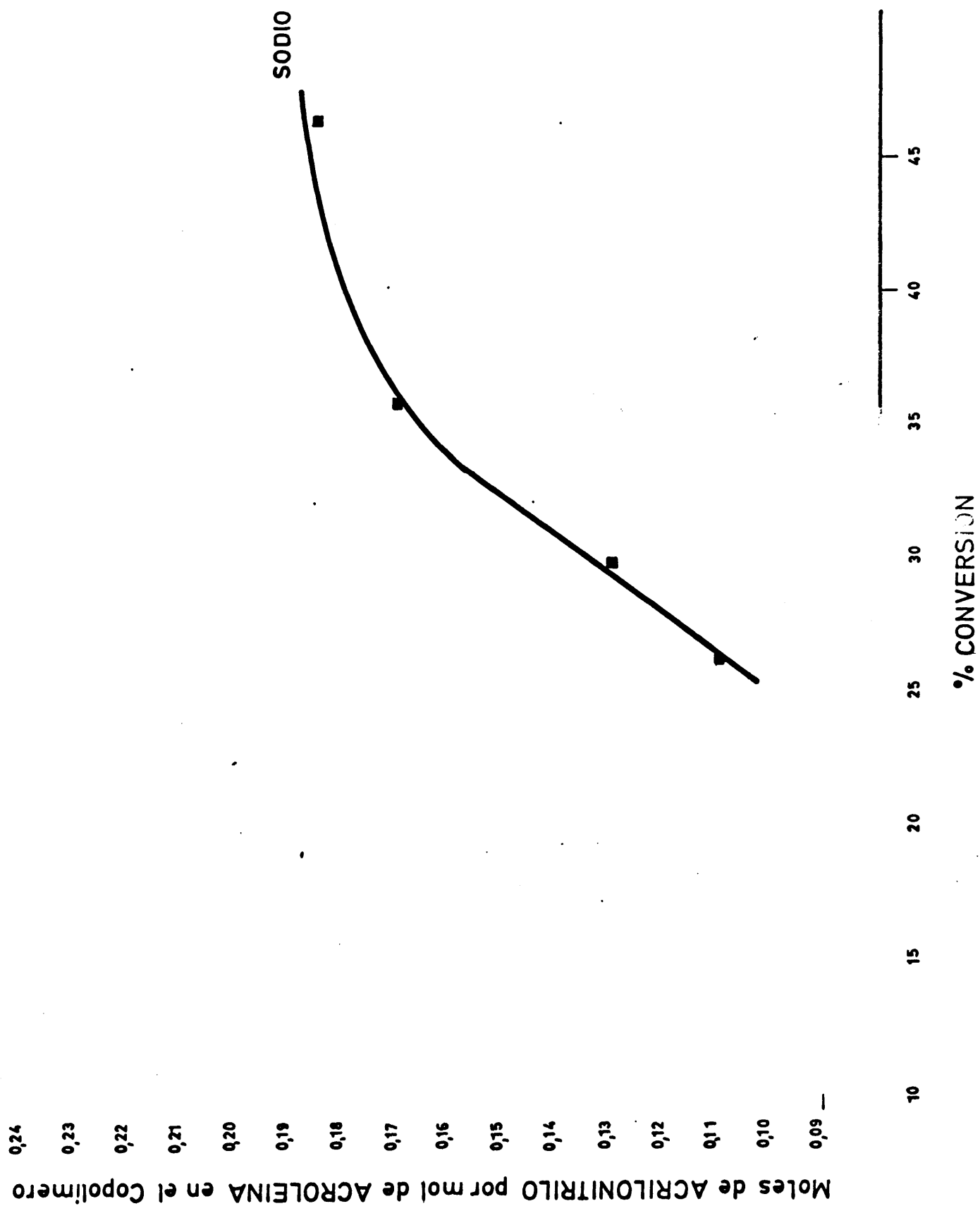


FIGURA 3

T A B L A V
=====

COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA-ACRILONITRILO CON
SODIO Y LITIO EN ACETONA

ACROLEINA = 5 ml

ACRILONITRILO = 10 ml.

ACETONA = 20 ml.

SODIO(dispersión) = 0,0683 gr.

LITIO(dispersión) = 0,0714 gr.

TEMPERATURA = 30 0,5°C.

Contraseña	Catalizador	Muestra	% Conversión	Tiempo	Contenido en acrilonitrilo (por mol de acroleína)
AA-a-Na	Sodio	1ª	26,33	5'	0,110
"	"	2ª	29,79	25'	0,130
"	"	3ª	35,93	60'	0,130
"	"	4ª	46,41	120'	0,185
AA-a-Li	Litio	1ª	13,40	7'	0,10
"	"	2ª	14,64	20'	0,133
"	"	3ª	22,04	95'	0,185
"	"	4ª	34,59	290'	0,249

Copolimerización de Acroleína-Acrilonitrilo con
Piperidina

La copolimerización de acroleína-acrilonitrilo con piperidina en ausencia de oxígeno, y en general, de productos conteniendo hidrógenos activos, da lugar a copolímeros solubles y fusibles, cuando se emplean disolventes polares. Estos copolímeros van de sólidos pulverulentos a semisólidos pegajosos, según su contenido en acrilonitrilo; son solubles en dioxano, acetona, cloroformo, etc., e insolubles en benceno, éter de petróleo e hidrocarburos parafínicos en general. Bajo la acción conjunta de la luz y el aire se transforman en materiales insolubles e infusibles.

Veamos a continuación las características del proceso y la influencia que ejercen los diversos factores que afectan la copolimerización, así como, las propiedades de los copolímeros obtenidos.

DISOLVENTES

El disolvente juega un papel importantísimo en el proceso que nos ocupa. Su influencia se ve reflejada en la velocidad de copolimerización, en la composición de los copolímeros resultantes, así como en el peso molecular de los mismos.

En principio, una diferencia marcada atendiendo a la polaridad del disolvente, es por un lado la "no" formación del copolímero cuando los disolventes utilizados son de baja polaridad, tales como heptano, benceno, tolueno, etc. originándose en estos casos homopolímeros entrecruzados e infusibles de poliacroleína. Por otro lado cuando son utilizados disolventes polares, la for-

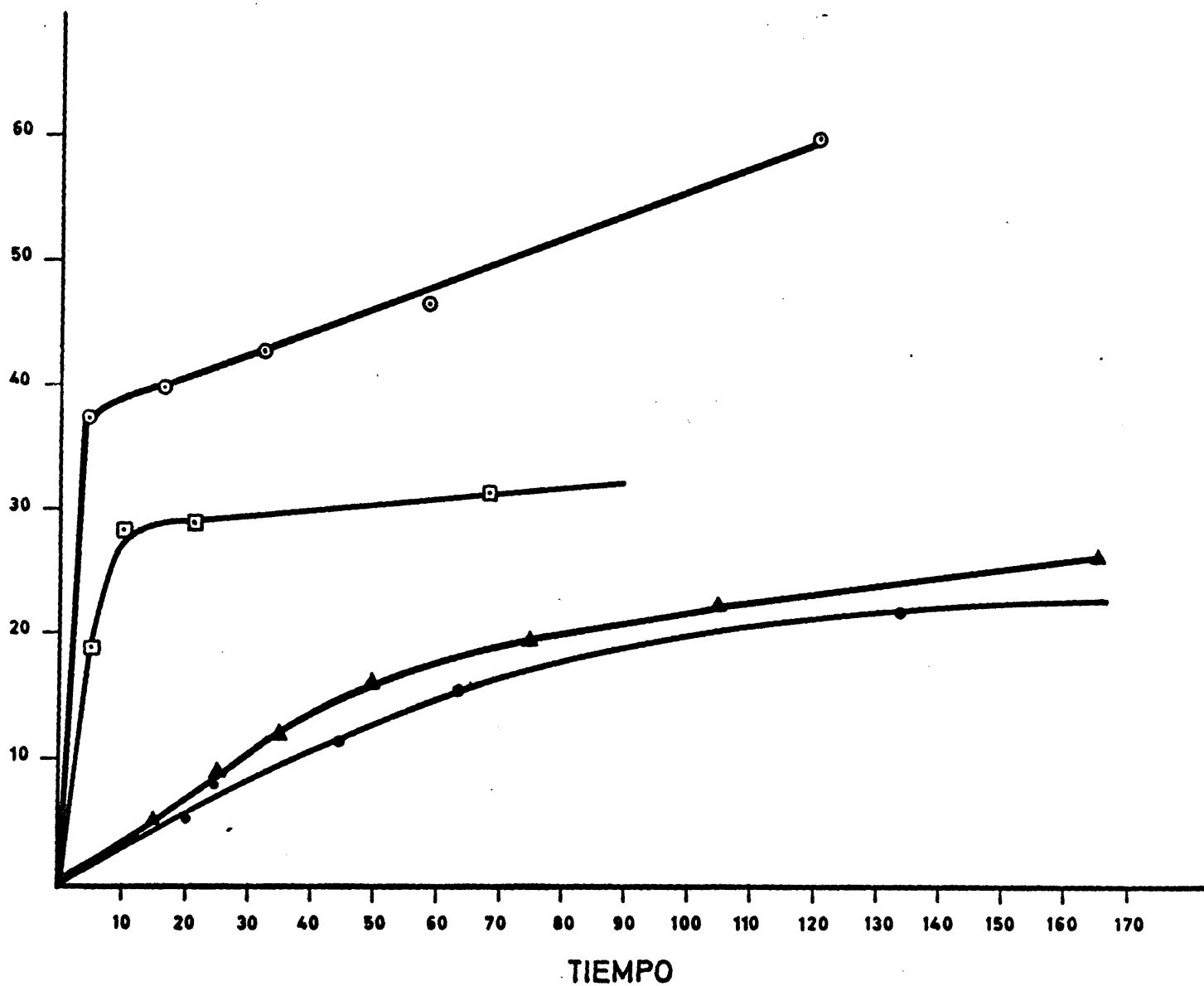
mación del copolímero, así como el contenido en acrilonitrilo de los mismos, crece con la constante dieléctrica del medio.

Se seleccionaron una serie de disolventes de constante dieléctrica creciente, y en los cuales tenía lugar la formación del copolímero, estudiándose las relaciones conversión-tiempo y conversión-composición, (fig. 4 y 5).

Los disolventes utilizados fueron :

Constante dieléctrica(ϵ) ^{25°C} =====		
Acetato de etilo	=	6,02
Acetona	=	20,70
Nitrobenceno	=	34,82
Acrilonitrilo	=	38
Dimetilformamida	=	40,8

Las condiciones de copolimerización para los diversos disolventes eran idénticas en cuanto temperatura y concentraciones (ver tabla VI).

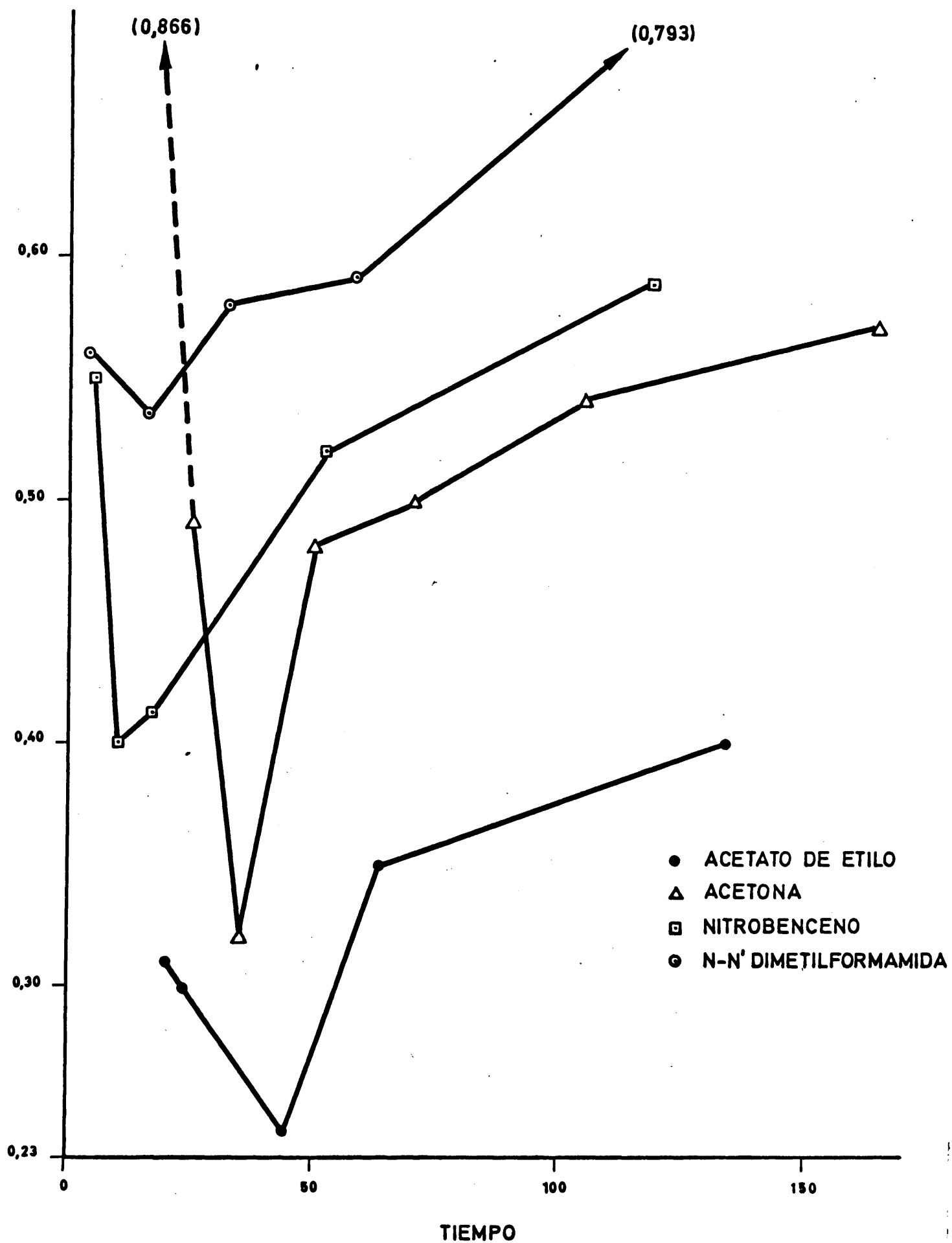


- ▲ ACETONA
- N-N' DIMETILFORMAMIDA
- ACETATO DE ETILO
- ◻ ACRILONITRILO

FIGURA 4

FIGURA 5

Contenido en moles de ACRILONITRILLO por mol de ACROLEINA en el Copolimero



Es observado por un lado el aumento de la velocidad de copolimerización a medida que aumenta la constante dieléctrica del disolvente empleado. Por otro lado el contenido en acrilonitrilo de los copolímeros resultantes, aumenta también a medida que crece la constante dieléctrica del medio de reacción como ya se ha indicado.

Estos cambios están de acuerdo con la variación sufrida en polarización o momento dipolar por los grupos que intervienen en la polimerización. Un aumento de la constante dieléctrica del medio da origen a una disminución de la polarización siendo la molécula o grupo más polar más afectado, con lo que en el caso que nos ocupa la relación de actividades del carbonilo, grupo más polar, frente a los dobles enlaces olefínicos de la acroleína y acrilonitrilo decrecerá, por lo que resulta lógico una mayor participación del grupo olefínico (principalmente del acrilonitrilo) en el polímero formado.

T A B L A VI

Datos experimentales sobre polimerización de acroleína-acrilonitrilo catalizadas con piperidina (relación de monómero: 1/4; volumen de disolvente: 1/2 del volumen total; catalizador: 5%; temperatura: 30°C.).

Copolimerización	Disolvente	Tiempo de reacción en minutos	Conversión %	Contenido en acrilonitrilo por mol de acroleína
30 α'	Acetona	15	4,93	0,866
-	"	25	9,19	0,49
-	"	35	12,37	0,32
-	"	50	16,47	0,48
-	"	75	19,84	0,50
-	"	105	22,67	0,54
-	"	165	26,39	0,57
AA - DMF - P	N-N'dimetilformamida	4	37,65	0,560
--	"	16	39,80	0,535
--	"	32	43,10	0,580
--	"	58,30	46,80	0,590
--	"	122	60,00	0,793

T A B L A VI (Continuación)

Copolimerización	Disolvente	Tiempo de reac- cion en minutos	Conversión %	Contenido en acrilonitrilo por mol de acroleína
AA-AcOEt-P	Acetato de etilo	20	5, 38	0, 31
--	"	24	8, 45	0, 30
--	"	44, 30	11, 60	0, 24
--	"	63, 30	15, 52	0, 35
--	"	134	22, 07	0, 40
L 30 X ₂	Acrilonitrilo	5	19, 00	0, 165
--	"	10	28, 56	0, 35
--	"	21	28, 82	0, 38
--	"	68	31, 47	0, 515

TEMPERATURA

En todo proceso de polimerización o copolimerización cuando la energía de activación es positiva, el incremento de temperatura da origen a una disminución del peso molecular y a un aumento de la velocidad de polimerización.

En los ensayos realizados sobre copolimerización de acroleína-acrilonitrilo a -7°C . y a 30°C . fué observado el comportamiento arriba indicado; por un lado si las copolimerizaciones realizadas a -7°C . se dejaban reaccionar durante varias horas, acababa apareciendo un precipitado, prueba de que el peso molecular era apreciablemente alto. Dicho precipitado no aparecía en las copolimerizaciones realizadas a 30°C . aún a conversiones altas e incluso dejando transcurrir la copolimerización durante varios días. Por otro lado en las relaciones conversión-tiempo halladas a 30°C . y a -7°C . (Ver Fig. 6), para una mismas condiciones de concentración de monómeros, catalizador... es observada una mayor velocidad a mayor temperatura.

En cuanto a la estructura del copolímero, sabemos que las poliacroleínas obtenidas a más bajas temperaturas poseen un porcentaje mayor de dobles enlaces (70-72), lo cual parece indicar que la polimerización es más selectiva hacia el grupo carbonilo. Esta mayor

40

35

30

25

20

15

10

5

0

— REALIZADAS A 30°C

--- REALIZADAS A -7°C

▲ PROPORCION ACROLEINA
ACRILONITRILLO — 1/4

● >> >>

○ >> >>

□ >> >>

1/6

1/8

1/10

L30X₅L30X₄

L-7X

L-7XⁿL-7X^m

50

100

150

200

TIEMPO

FIGURA 6

facilidad de copolimerización a través del grupo aldehído, cuando se emplea un catalizador iónico, y se baja la temperatura de reacción, es debida a que el descenso de temperatura origina un aumento del momento dipolar de las moléculas existentes en el medio de reacción; dada la naturaleza de las uniones $\text{-CO}^- \dots \text{X}^+$ y $\text{C}^- \dots \text{X}^+$ un descenso de temperatura afectará en mayor extensión al enlace más polar, en este caso el correspondiente al aldehído ($\text{-CO}^- \dots \text{X}^+$), aumentando su actividad.

Como con-firmación de este aumento en la actividad del doble enlace carbonilo al descender la temperatura hemos observado:

- a) Mayor proporción en el contenido de dobles enlaces olefínicos libres en los copolímeros obtenidos a -7°C. , al mismo tiempo en ausencia total de grupos aldehídos para los copolímeros obtenidos a dicha temperatura. En efecto, el estudio comparativo de los espectros de R.M.N. de los copolímeros obtenidos a -7°C. y 30°C. dados en la figura 7, nos muestran por un lado la disminución de la banda correspondiente a los protones vinílicos al aumentar la temperatura de reacción ($\tau = 4,6$ p.p.m.) al mismo tiempo que aparece la banda del protón aldehídico ($\tau = 0,4$ p.p.m.)
- b) Menor contenido en acrilonitrilo, en los productos obtenidos a baja temperatura, respecto de los obtenidos a 30°C. (ver figura 8).
- c) Descenso de la actividad relativa del acrilonitrilo al

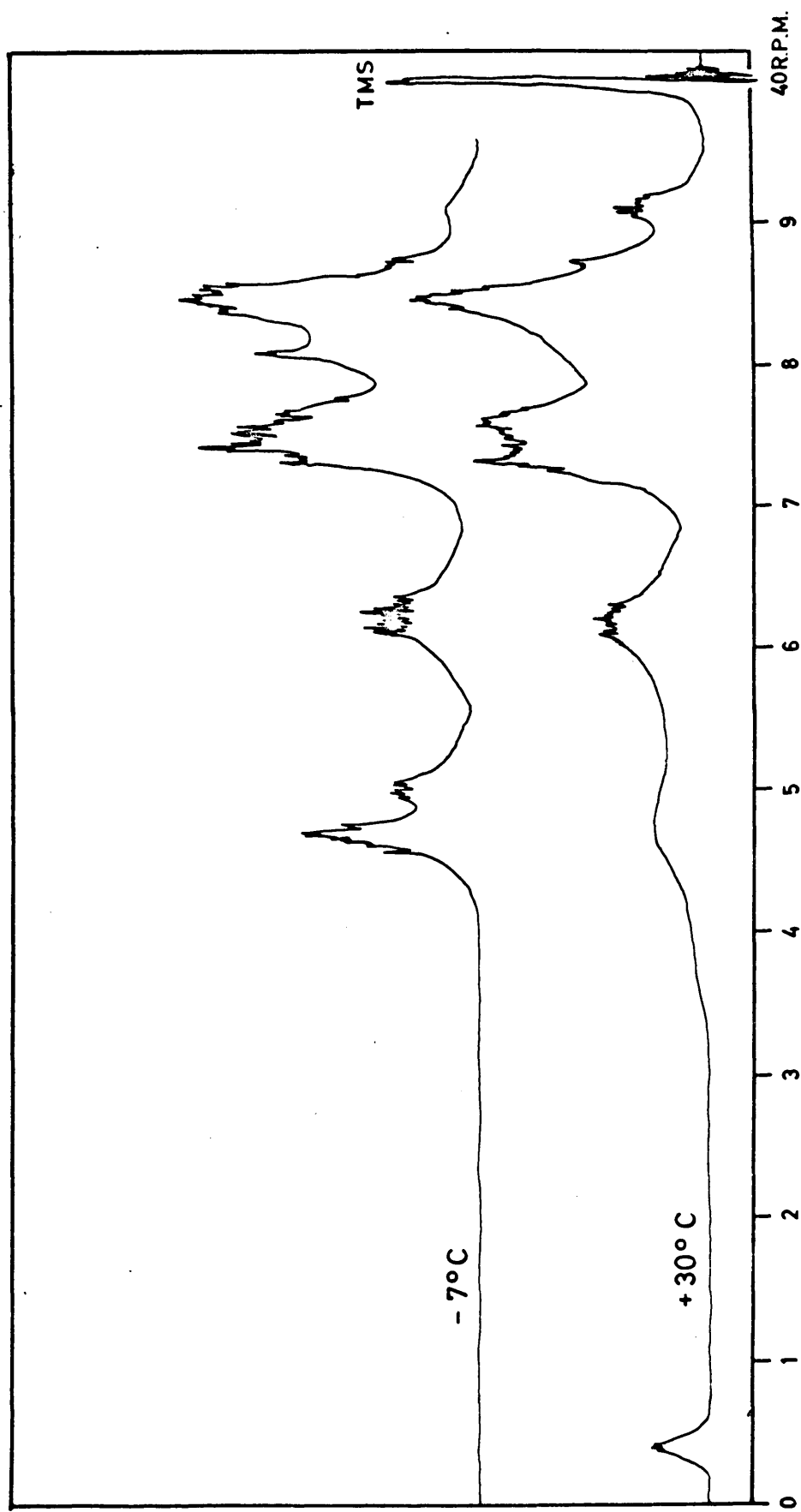


FIGURA 7

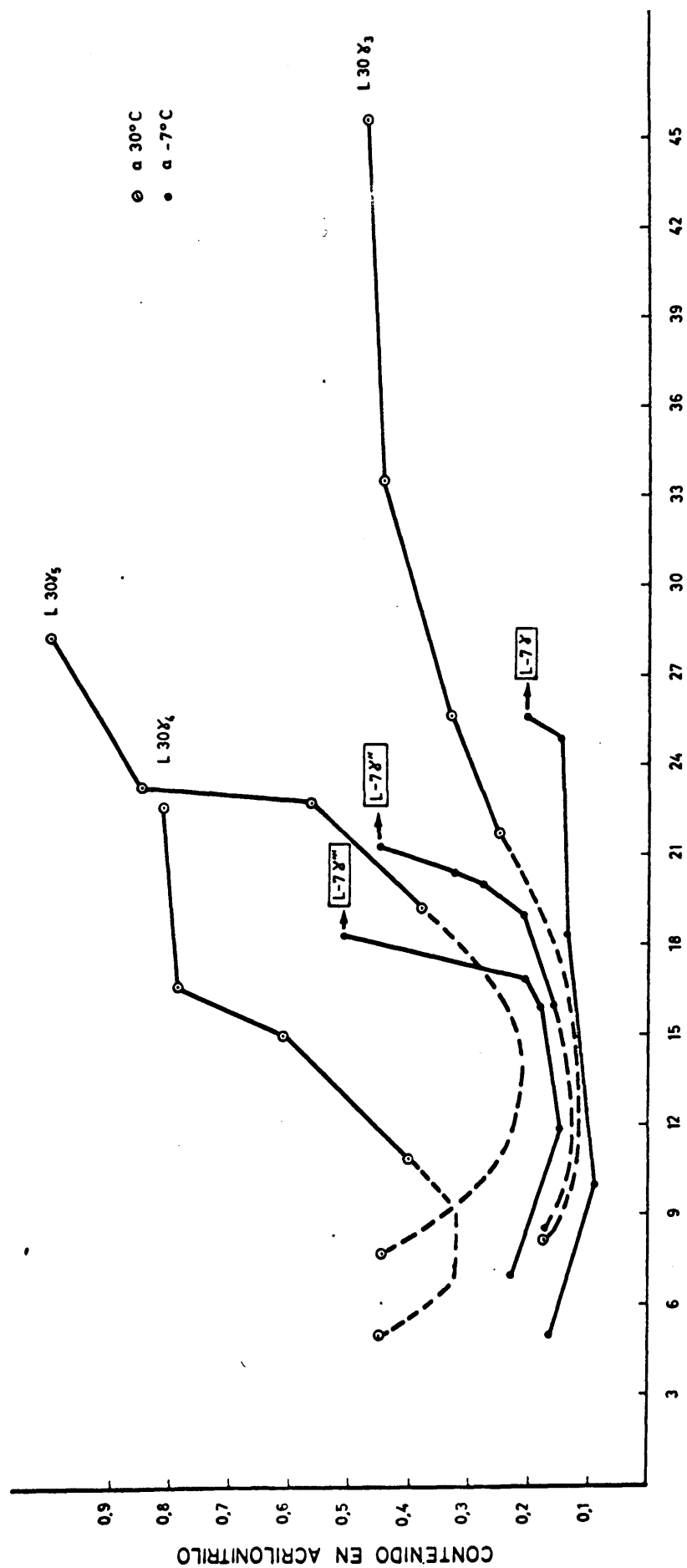


FIGURA 8

bajar la temperatura, como reflejan los valores experimentales hallados para las relaciones de reactividad de ambos monómeros. Estos valores han sido:

TEMPERATURA	r_1 ACROLEINA	r_2 ACRILONITRILO
=====		
30°C.	32, 84	0, 155 \pm 0, 003
- 7°C.	16, 71	prácticamente cero (-0, 004)

T A B L A V I I

Datos experimentales sobre copolimerizaciones de acroleína-acrilonitrilo catalizadas

con piperidina en bloque (catalizador 5%)

Copolime- Temp. °C Relación Acroleína/acrilonitrilo Tiempo de reacción en minutos. Conversión Contenido en acrílo nitrilo por mol de acroleína.

L-7 X	-7°C	0,1	1/4	3'	5,01	0,165
-	"	"	"	6'	9,99	0,090
-	"	"	"	19'	18,37	0,136
-	"	"	"	30'	24,88	0,149
-	"	"	"	180'	25,62	0,206
L-7 X"	-7°C	0,1	1/8	6'	8,5	0,170
-	"	"	"	17'30"	16	0,160
-	"	"	"	30'	19	0,210
-	"	"	"	60'	20	0,275
-	"	"	"	120'	20,40	0,325
-	"	"	"	195'	21,3	0,450

T A B L A V I I (continuación)

Copolime- rización	Temp. °C	Relación. acrolei na/acrilonitrilo	Tiempo de reacción en minutos	Conver- sión %	Contenido en acrilonitrilo por mol de acroleína
L-7 χ''	-7 ± C	0,1	51	7,01	0,23
-	"	"	91	11,87	0,15
-	"	"	351	15,96	0,178
-	"	"	611	16,88	0,208
-	"	"	1771	17,45	0,510
L-30 χ_3	-30 ± C	0,5	1130"	8,25	0,18
-	"	"	4130"	21,76	0,25
-	"	"	101	25,74	0,335
-	"	"	231	33,63	0,445
-	"	"	1121	45,67	0,475
L-30 χ_5	-30 ± C	0,5	21	7,51	0,445
-	"	"	71	19,24	0,38
-	"	"	13120"	22,82	0,565
-	"	"	271	23,30	0,85
-	"	"	1301	28,31	1,05

T A B L A V I I (continuación)

=====

Copolime- rización	Temp. °C	Relación acroleí na/acrilonitrilo	Tiempo de reac ción en minutos	Conversión %	Contenido en acrilonitrilo por mol de acroleína
L-30 γ_4	30°C	0,5	1/8	5,00	0,45
-	"	"	2'15"	11,85	0,40
-	"	"	4'15"	15,02	0,61
-	"	"	10'	16,637	0,79
-	"	"	36'30"	22,666	0,81
-	"	"	102'		

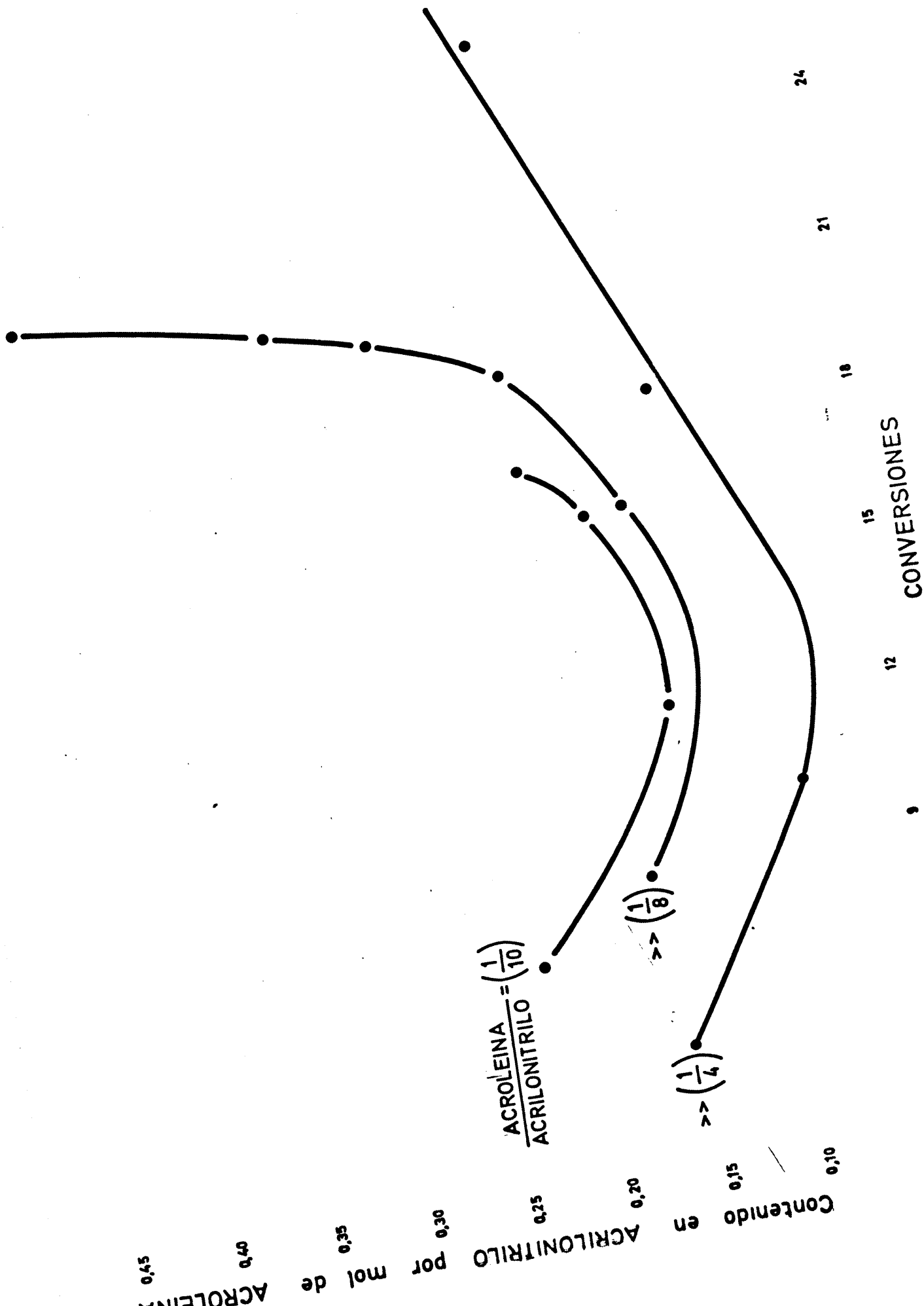
=====

CONCENTRACIONES

Ante la mayor actividad presentada por la acroleína en el proceso que nos ocupa, tratamos de facilitar la entrada de acrilonitrilo en el copolímero, aumentando con este fin la concentración del mismo en la mezcla inicial de monómeros.

En efecto, un aumento de la concentración de acrilonitrilo en la mezcla inicial de reacción, da lugar a mayores contenidos de este monómero en los copolímeros resultantes, como podemos observar en la figura 9 (Tabla VIII).

Al mismo tiempo que aumenta el contenido de acrilonitrilo, la velocidad de reacción disminuye, (figura 6) como era de esperar, dadas las diferencias observadas en las actividades de ambos monómeros.



T A B L A V I I I

Datos experimentales sobre copolimerizaciones de acroleína-acrilonitrilo cata-

lizados con piperidina (catalizador = 5%)

"Efecto de la concentración de los monómeros sobre la composición de los co-
polímeros"

Copolimeri- Temper. Reacción inicial Conversión Contenido en acriloni-
zación, acroleína-acri-
linitrilo trilo por mol de acrolef-
na

L-7 γ	-7°C 0,1	1/4	5,01	0,165
"	"	"	9,99	0,090
"	"	"	18,37	0,136
"	"	"	24,88	0,149
"	"	"	25,62	0,206
L-7 γ "	"	1/8	8,5	0,170
"	"	"	16	0,160
"	"	"	19	0,210
"	"	"	20	0,275
"	"	"	20,40	0,325
"	"	"	21,3	0,450

T A B L A V I I I (continuación)
=====

Copolime- rización	Temper.	Relación inicial acroleína-acrílo nitrilo	Conversión %	Contenido en Acriloni- trilo por mol de acro- leína
L-7 γ "	-7°C 0,1	1/10	7,01	0,23
"	"	"	11,87	0,15
"	"	"	15,96	0,178
"	"	"	16,88	0,208
"	"	"	17,45	0,510

=====

TIEMPO DE REACCION

En todo proceso de copolimerización normalmente cada monómero presenta un grupo susceptible de polimerización, existiendo pues la posibilidad de unirse consigo mismo ó con el otro monómero. Ahora bien hemos de tener en cuenta que en el caso de la acroleína el problema se complica, ya que existen en la misma dos grupos, no sólo susceptibles de unirse consigo mismo ó con el otro monómero, sino cada uno de ellos con el otro.

Así pues, y teniendo en cuenta que no existe una selectividad catalítica total sobre un determinado grupo, la configuración del copolímero cambiará con el tiempo de copolimerización, ya que los grupos que no han reaccionado y que se encuentren en la cadena principal en un momento dado pueden activarse, adicionando nuevas cantidades de monómero ó bien dando lugar a uniones inter-cadenas.

Prueba evidente de ésta ulterior activación de las cadenas formadas, es un aumento progresivo en el peso molecular de los copolímeros obtenidos a medida que transcurre el tiempo de reacción (Fig. 10).

Se han utilizado para la determinación de pesos moleculares los métodos de Rast y Beckman conjuntamente con objeto de contrastar la bondad de ambos métodos en la determinación de los pesos moleculares poliméricos de los productos obtenidos (tabla IX).

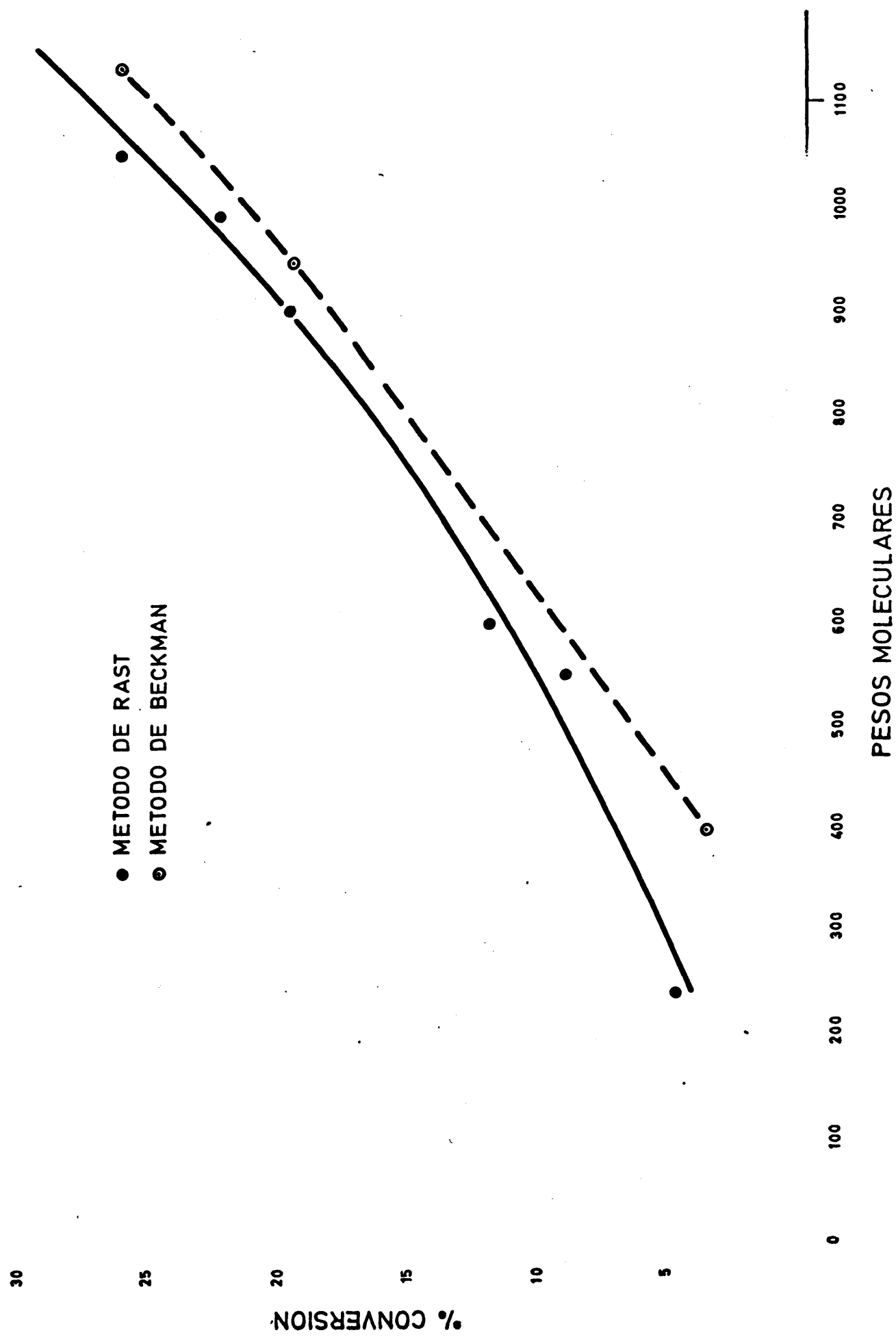


FIGURA 10

T A B L A I X

Datos experimentales sobre copolimerización de acroleína-acrilonitrilo en acetona catalizada con piperidina

(relación de monómeros = 1/4 ; volumen de disolvente = $\frac{1}{2}$ del total ; catalizador = 5% ; temperatura = 30°C)

Tiempo de reacción en minutos	Conversión %	Contenido en acrilonitrilo por mol de acroleína	Pm. medio (Rast)	Pm. medio (m. crioscópico)
15'	4, 93	0, 866	246	395
25'	9, 19	0, 49	549	-
35'	12, 37	0, 32	594	-
75'	19, 84	0, 50	902	945
105'	22, 67	0, 54	980	-
165'	26, 39	0, 57	1050	1137

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE REACCION ENTRE ACRILONITRILLO Y PIPERIDINA

Se ha observado en la copolimerización de acroleína-acrilonitrilo, al ser empleado como catalizador piperidina, un desarrollo de calor ostensiblemente elevado a los pocos segundos de ser añadida la última gota de catalizador. A dicha elevación de temperatura le seguía la aparición de un color amarillo débil, que se iba intensificando a medida que transcurría el proceso de copolimerización. La reacción transcurría normalmente, disipándose el calor inicialmente producido.

Este hecho nos hizo pensar en una reacción producida entre el catalizador y alguno de los componentes de la solución, y que precede a cualquier proceso de copolimerización. Efectivamente, se hizo reaccionar el catalizador con cada uno de los componentes de la polimerización por separado comprobándose que con el acrilonitrilo tenía lugar, nada más añadir una pequeña cantidad de piperidina, una gran elevación de temperatura. El producto de reacción fue destilado a vacío, recogién dose a 65°C y 110 mm. de Hg una fracción intermedia.

El espectro infrarrojo de dicha fracción, así como su espectro de Resonancia Magnética Nuclear (ver figuras 11 y 12) nos indican la formación de un aducto entre la piperidina y el acrilonitrilo según el

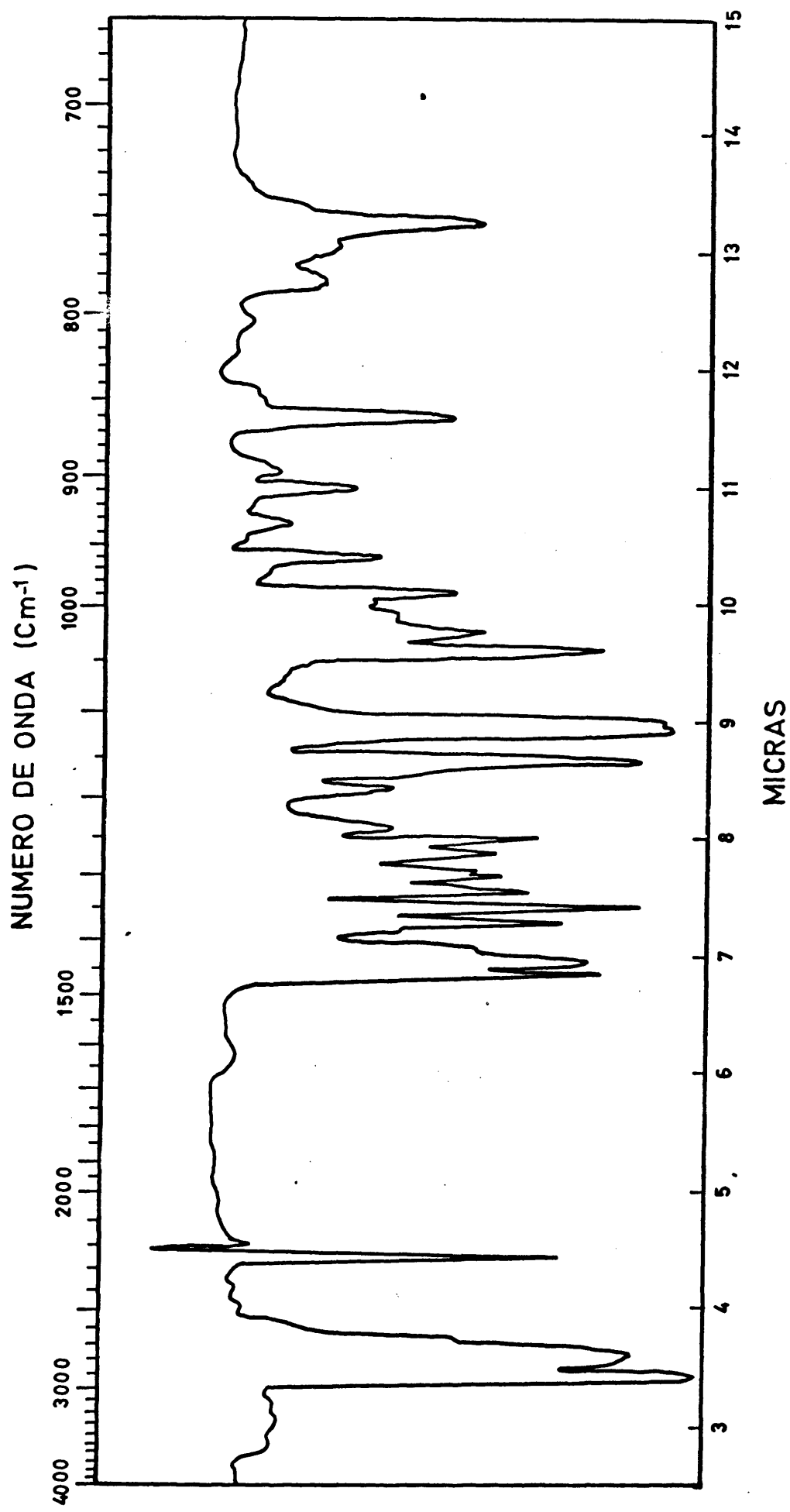
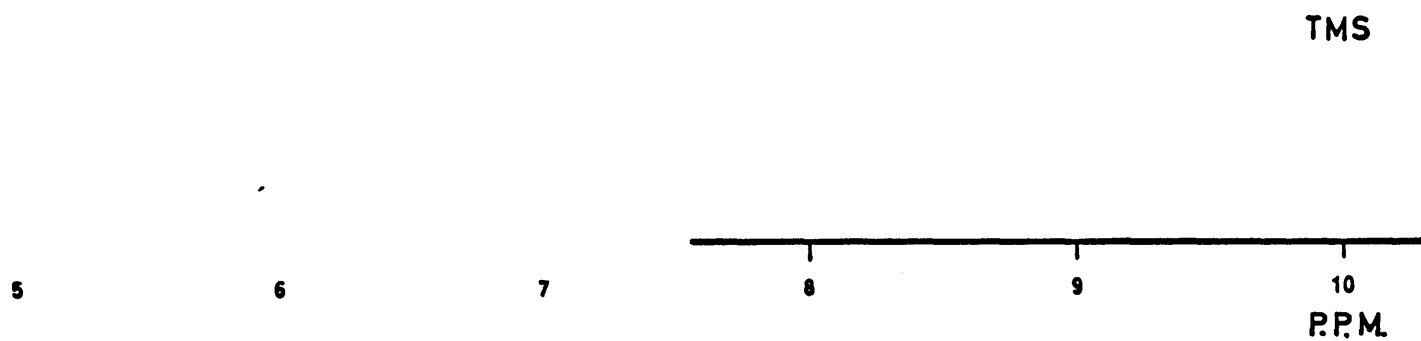


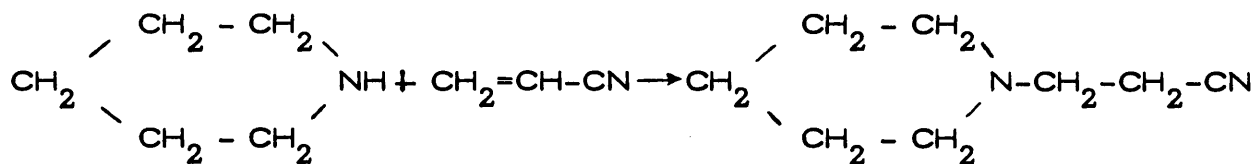
FIGURA 11. Espectro I.R. del aducto ACRILONITRILLO - PIPERIDINA



δ (P.P.M.)	GRUPO	Nº DE PROTONES
8,55	C-CH ₂ -C	6
7,45	C-CH ₂ -N	6
7,65	C-CH ₂ -C≡N	2

FIGURA 12. Espectro R.M.N. del aducto ACRILONITRILO-PIPERIDINA

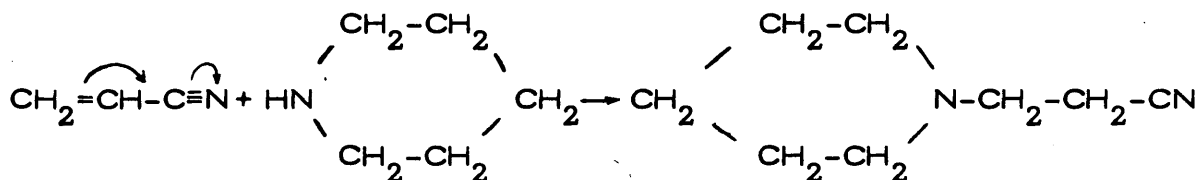
siguiente esquema:



La formación del correspondiente aducto, fue confirmada por el análisis elemental del mismo, que arrojó los siguientes datos:

	Valores teóricos	Valores experimentales
	=====	=====
Carbono =	69, 53	69, 36
Hidrógeno =	10, 20	10, 54
Nitrógeno =	20, 27	19, 92

La formación de este aducto, está plenamente justificada teniendo en cuenta que el grupo cianuro en el acrilonitrilo $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$, al actuar sobre el átomo de carbono β del doble enlace, facilita el rápido ataque de los aniones u otros núcleofilos potentes, completándose la adición al fijarse el protón de la piperidina:



La reacción entre aminas primarias y secundarias con el acrilonitrilo se encuentra descrita ampliamente en la Bibliografía, existiendo antecedentes del caso particular que nos ocupa así como del aducto formado en esta reacción (83).

Debido a que el desarrollo de calor observado al añadir la piperidina sobre el resto de los componentes de la copolimerización era inmediato y seguido de la aparición de coloración y la aparición asimismo de trazas de copolímero, supusimos, que el aducto formado, amina terciaria, actuaba como catalizador real de la copolimerización.

A tal fin realizamos varias pruebas utilizando el aducto sintetizado en sustitución de la piperidina y en idéntica concentración que ésta. Efectivamente, la formación de copolímero tiene lugar, aunque la velocidad de copolimerización es excesivamente lenta, comparada con la velocidad de cualquier copolimerización en la que se emplea la piperidina como catalizador.

Esta diferencia puede ser atribuible a la actuación de la piperidina que no haya reaccionado, como cocatalizador, o cualquier producto intermedio de la adición, a la vez que el aumento de temperatura ocasionado por la formación del aducto, como hemos visto anteriormente, afecta directamente a la velocidad de reacción (tabla 7). No parece pues que el proceso de copolimerización sea debido sólo a la catálisis de la amina terciaria formada. La piperidina que no ha reaccionado o incluso cualquier otro producto de reacción puede jugar papel importante en el proceso de catálisis, bien como catalizador propiamente dicho o bien como activador o cocatalizador de copolimerización ya que las diferencias observadas

en cuanto a velocidad de copolimerización al usar piperidina o el producto aislado de reacción de ésta con - acrilonitrilo son muy pronunciadas.

ESTUDIO TURBIDIMETRICO

Con objeto de comprobar la real existencia del copolímero obtenido, hemos hecho un análisis turbidimétrico del mismo, tratando de detectar por este método posibles cantidades de homopolímeros formadas en el curso de la reacción.

A tal fin hemos realizado medidas cuantitativas de la cantidad de turbidez en función de cantidades crecientes de precipitante (figura 13) que se han ido añadiendo a una disolución diluida de copolímero (84).

La curva obtenida al representar la absorción en función de la cantidad de precipitante, depende no sólo de las solubilidades de los componentes del polímero analizado, sino también de la naturaleza de las mezclas de los polímeros analizados, presentándose en la curva una inflexión bien marcada cuando existe mezcla de homopolímeros que no aparecería en la curva correspondiente a un copolímero (85, 86). Asimismo, el número de inflexiones que aparecen en una curva turbidimétrica corresponden al número de diferentes polímeros que integran la mezcla de homopolímeros.

Como podemos comprobar en la figura 13, el copolímero obtenido está libre de trazas de homopolímero, lo cual fué comprobado también al realizar una cromatografía en columna del mismo sobre alúmina neutra utilizando eluyentes de polaridad creciente, observándose que el producto era arrastrado completamente, al pasar a través de la columna cloroformo, no presentando los espectros de infrarrojo de las diversas fracciones arrastradas con el mismo, ninguna diferencia apreciable entre si.

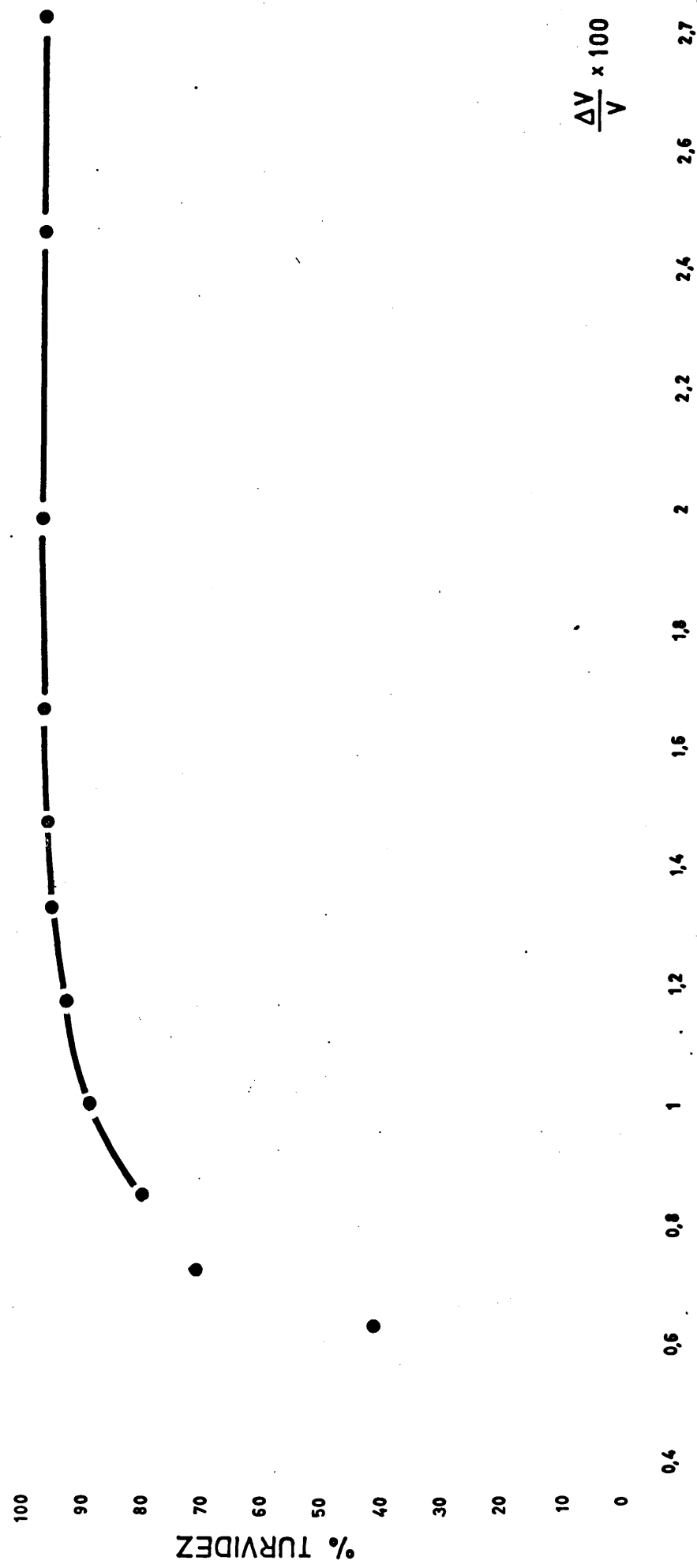


FIGURA 13

T A B L A IX
=====

ESTUDIO TURBIDIMETRICO DEL COPOLIMERO ACRO-
LEINA - ACRILONITRILLO

=====

- Peso molecular de la muestra = 1.137 (m. Beckman)
- Contenido en acrilinitrilo = 0,57 por mol de acroleína
- Disolvente utilizado = dioxano
- Precipitante = Eter de petróleo
- Concentración inicial = 0,0071 grs/100 ml.
- Volumen inicial = 15 ml.

% de PRECIPITANTE =====	TRANSMISION =====	% de TURBIDEZ =====
0,206	100	0
0,450	94,5	7,65
0,620	69,3	42,69
0,731	48,3	71,88
0,854	41,3	81,64
1,02	35,2	90,125
1,17	31,8	94,853
1,33	29,8	97,635
1,47	29,1	98,609
1,66	28,5	99,444
1,80	28,1	100
1,98	28,1	100
2,19	28,1	100
2,46	28,1	100
2,82	28,1	100

=====

Relaciones de reactividad.

Se ha seguido el método de Fineman y Ross (87) con objeto de determinar las relaciones de reactividad de ambos monómeros. Dicho método está basado en la ecuación de composición del copolímero.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{1+r_1(M_1)/(M_2)}{1+r_2(M_2)/(M_1)} \quad (1)$$

que relaciona la composición del copolímero que se está formando instantaneamente (dM_1/dM_2), con la composición instantánea de la mezcla de monómeros (M_1/M_2) en el mismo momento. Los valores r_1 y r_2 expresan la reactividad relativa de cada tipo de centro en crecimiento con su propio monómero respecto del otro monómero.

La anterior ecuación convenientemente transformada nos conduce a la expresión:

$$r_1 = \left(\frac{dM_1}{dM_2} - 1 \right) \frac{(M_2)}{(M_1)} + \frac{dM_1}{dM_2} \left(\frac{(M_2)}{(M_1)} \right)^2 r_2 \quad (2)$$

que relaciona linealmente a r_1 con r_2 . Puesto que las composiciones del copolímero (dM_1, dM_2) y de las mezclas de monómeros (M_1, M_2) se obtienen experimental-

mente, basta un solo experimento para definir una línea recta, al representar en un sistema de ejes cartesianos r_1 frente a r_2 (ecuación 2). El punto de intersección de las líneas correspondientes a dos experimentos nos daría los valores r_1 , r_2 para el sistema estudiado. Si se emplean más de dos líneas obtendríamos un área de intersección, cuya magnitud nos da el error experimental cometido.

Ahora bien este estudio está basado en un esquema cinético de copolimerización radical clásico, el cual considera dos tipos de polímeros en crecimiento, uno que termina con el radical $\sim M_1$, y otro por el radical $\sim M_2$. Los monómeros M_1 y M_2 , están en competencia para reaccionar con las dos especies en crecimiento, viniendo determinada la composición del producto resultante por las dos relaciones de reactividad r_1 y r_2 .

La ampliación del método clásico de determinación de relaciones de reactividad, a sistemas aniónicos, encierra serias limitaciones debido a la complejidad de este tipo de procesos. Por un lado no sólo son dos especies en crecimiento, ya que ahora tenemos tanto pares-iónicos como iones libres, susceptibles todos de crecimiento. Ahora bien el esquema clásico puede aún aplicarse en el caso hipotético en que la asociación o disociación de pares-iónicos no tenga lugar, o bien que todo el copolímero en crecimiento este virtualmente disociado en iones libres; es decir que sean solamente dos las especies en crecimiento.

Por otro lado al no exhibir la acroleína una selectividad total a copolimerizar por uno sólo de sus grupos funcionales, habría que considerar pues tres especies en crecimiento, consideración que limita la aplicación rigurosa del esquema clásico de copolimerización radical.

Así pues debido a las limitaciones introducidas por los sistemas estudiados en la determinación de las relaciones de reactividad, no deben tomarse los valores obtenidos como valores absolutos, sino como "relativos", no pudiendo desprenderse de los valores hallados el ordenamiento real de los comonómeros en el copolímero, sino simplemente un índice del orden de actividad de cada monómero con respecto del otro.

Se han calculado las relaciones de reactividad a dos temperaturas: -7°C y 30°C . Fueron seleccionadas para ambas temperaturas de trabajo, varias relaciones de monómeros en la mezcla inicial, llevando las mismas a bajas conversiones (inferiores al 10%). Los copolímeros obtenidos, fueron purificados cuidadosamente, por precipitaciones sucesivas, y analizados con objeto de establecer la composición de los mismos, realizándose al menos tres análisis de cada muestra con objeto de comprobar la bondad de los análisis.

Se han utilizado tres rectas (Figuras 14 y 15) con objeto de obtener una magnitud del error experimental

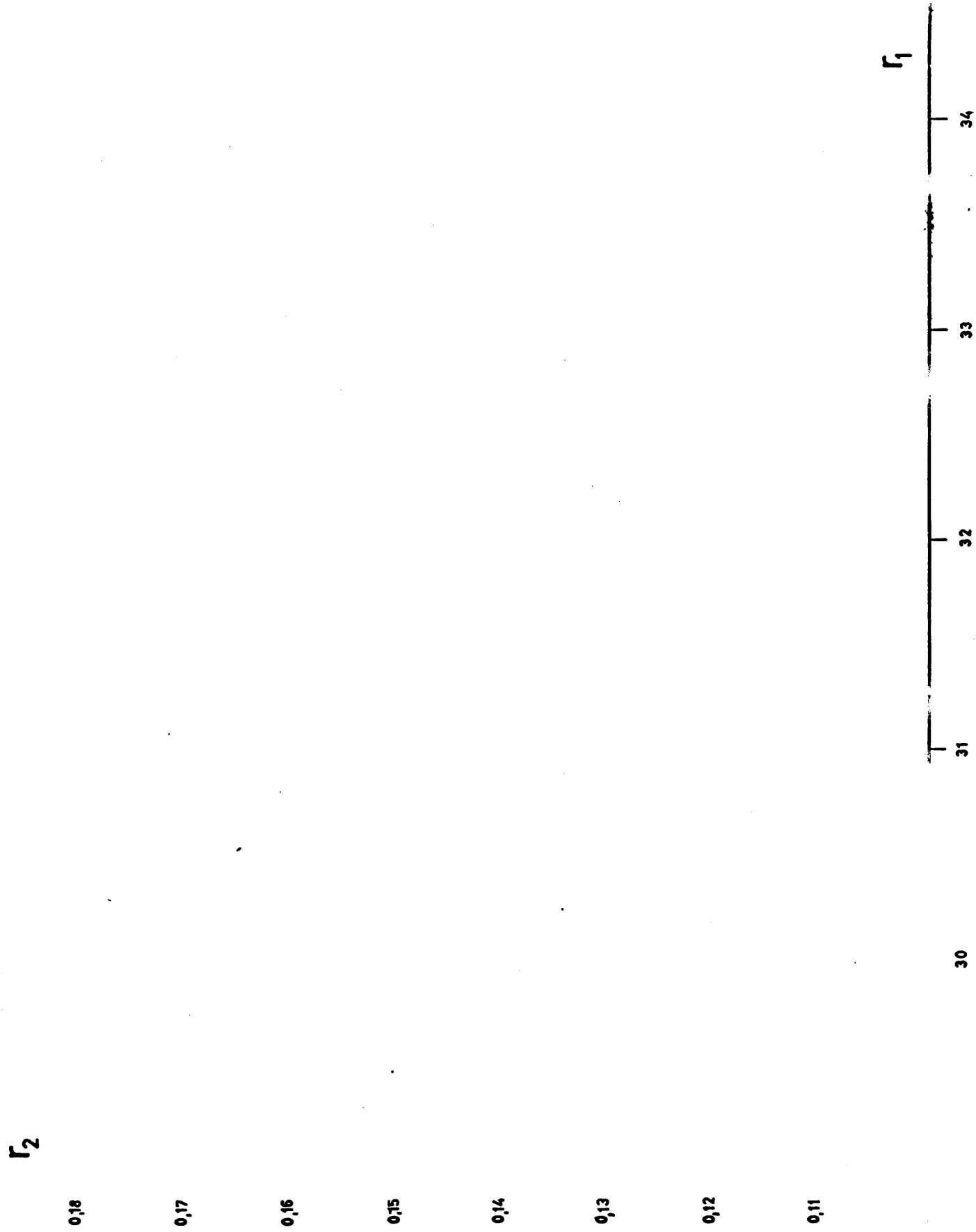


FIGURA 14. Relaciones de reactividad de acroleína (r_1)-acrilonitrilo (r_2) a 30°C

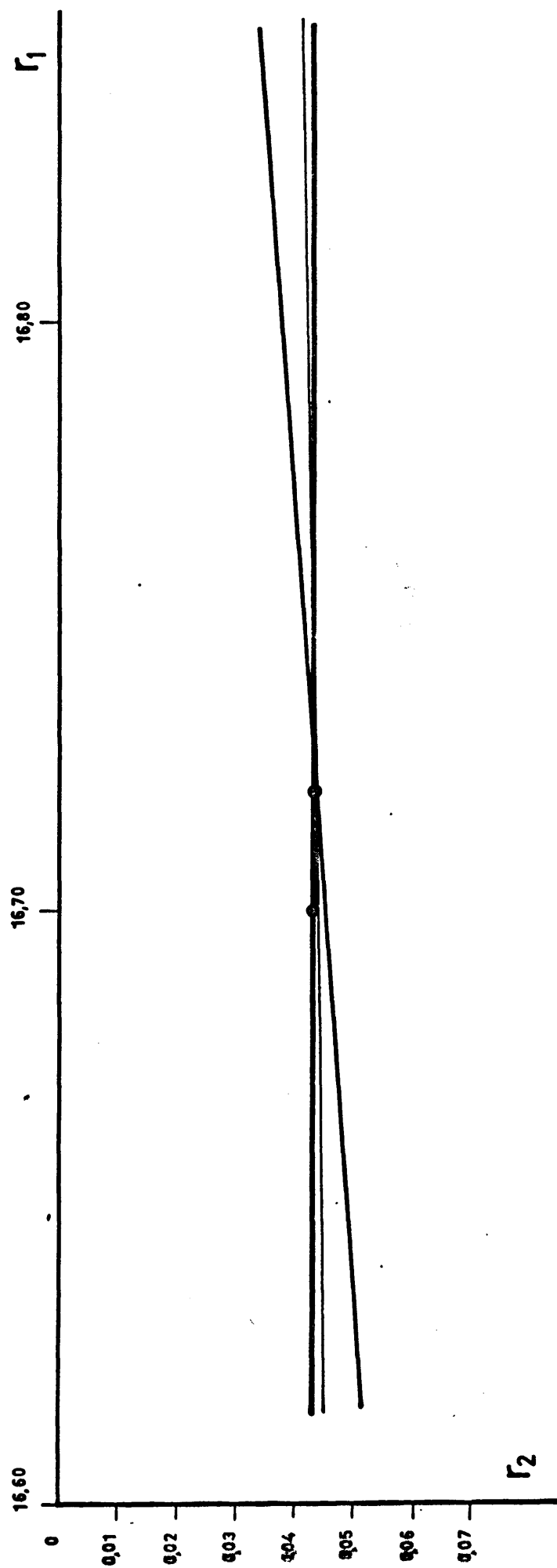


FIGURA 15. Relaciones de reactividad de acroleína (r_1) - acrilonitrilo (r_2) a -7°C

que hemos cometido en las determinaciones analíticas (el área de intersección de estas rectas).

Los valores hallados, comparados con los obtenidos por vía radical, han sido:

	Temperatura °C.	(Acroleína)	(Acrilonitrilo)
		=====	
VIA-IONICA	30.	$32,84 \pm 0,1$	$0,156 \pm 0,003$
	- 7	$16,71 \pm 0,01$	-0,04
VIA-RADICAL	50	$1,60 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,02$
	20	$1,09 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,1$

Vemos pues que comparativamente, la acroleína experimenta un aumento grandísimo en su reactividad, cuando es utilizada la piperidina como catalizador, debido sin duda a un incremento en su polirreaccionabilidad, ya que como hemos visto no sólo reacciona por el grupo vinílico, como ocurre en vía radical, sino que presenta también una marcada tendencia a reaccionar adicionándose a través del grupo aldehído.

Las diferencias encontradas en los valores r_1 y r_2 para las dos temperaturas de trabajo, confirma una vez más la marcada influencia de la temperatura sobre la reaccionabilidad de los dobles enlaces olefinicos y carbonílicos, ya que como antes indicamos el

descenso de temperatura en este tipo de procesos, origina un aumento de reaccionabilidad del grupo carbonilo (aumento del momento dipolar del grupo aldehído) a la vez que se ve disminuída la actividad de los dobles enlaces olefínicos.

T A B L A X

=====

RELACIONES DE REACTIVIDAD DE ACROLEINA (r_1)-
-ACRILONITRILO (r_2) CON PIPERIDINA EN BLOQUE

TEMPERATURA = $30 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

CATALIZADOR = 5 %

CONTRASEÑA	%CONVERSION	(M_2/M_1)	%NITROGENO	dM_1/dM_2
=====	=====	=====	=====	=====
L30 γ_3	8,25	4,005	3,94	1/0,18
L30 γ_4	5,00	8,010	7,84	1/0,45
L30 γ_5	7,51	6,007	7,79	1/0,44

TEMPERATURA = $-7 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

CATALIZADOR = 5 %

CONTRASEÑA	%CONVERSION	(M_2/M_1)	%NITROGENO	dM_1/dM_2
=====	=====	=====	=====	=====
L-7 γ	5,01	4,005	3,57	1/0,165
L-7 γ	8,5	8,010	3,70	1/0,17
L-7 γ	7,01	10,013	4,75	1/0,23

=====

B

COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA CON MONO-
MEROS EPOXY

La utilización de compuestos epoxídicos como comonomeros de la acroleína en la síntesis de copolímeros por vía aniónica, parece a priori factible teniendo en cuenta que el grupo epoxy puede ser abierto por un mecanismo aniónico, produciendo a su vez una especie activa susceptible de posteriores reacciones.

Basándonos pues en la reaccionabilidad de los éteres cíclicos por un mecanismo aniónico, hemos tratado de sintetizar copolímero de acroleína-compuestos epoxídicos utilizando la serie sodio, litio, piperidina y cianuro sódico como catalizadores. A continuación exponemos los resultados obtenidos con cada uno de estos catalizadores.

SODIO Y LITIO EN DISPERSION

Al igual que en la copolimerización con compuestos vinílicos, vista en la parte A, se llevó a cabo un completo sondeo de las posibilidades de copolimerización de la acroleína con el óxido de propileno, de estireno y con la epícloridrina. Se han tomado como variables: la temperatura, las concentraciones de ambos monómeros y catalizador....., obteniéndose en todos los casos poliacroleína, no siendo detectada la

formación de copolímero bajo ninguna de las condiciones empleadas.

PIPERIDINA

Al igual que en la copolimerización acroleína-acrilonitrilo al ser usada la piperidina como catalizador, al tratar de copolimerizar acroleína-óxido de estireno y acroleína-óxido de propileno, fué observada una elevación anómala de la temperatura al añadir el catalizador, obteniéndose al precipitar sobre éter de petróleo el producto de reacción un líquido amarillento de intensidad variable, y de aspecto aceitoso.

Este fué destilado a vacío bajo nitrógeno, destilando inicialmente una fracción a 34-38°C. y 0,7 mm. de Hg, (mezcla de monómeros y disolvente) seguida de una fracción que destilaba a 92°C. y 0,7 mm. de Hg. Esta fracción cristalizaba instantáneamente al enfriarse, siendo soluble en benceno, cloroformo, alcohol y acetona e insoluble en H₂O, presentando las siguientes características:

Punto de fusión = 65°C. (kofler)

Peso molecular = 205,3 (osmometría de tensión de vapor)

Microanálisis elemental = %C = 75,77; %H = 9,35;
%N = 6,83.

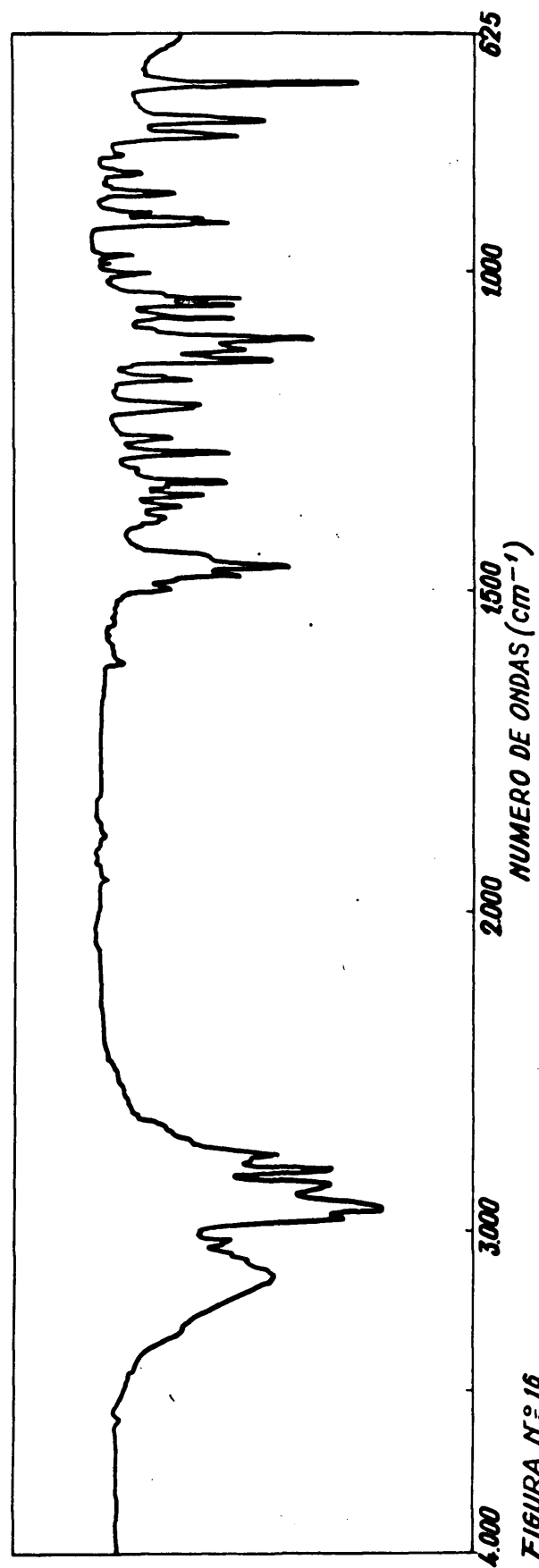


FIGURA N° 16

ESPECTRO I.R. DEL ADUCTO OXIDO DE ESTIRENO-PIPERIDINA
(ESPECTRO REGISTRADO EN NUJOL)

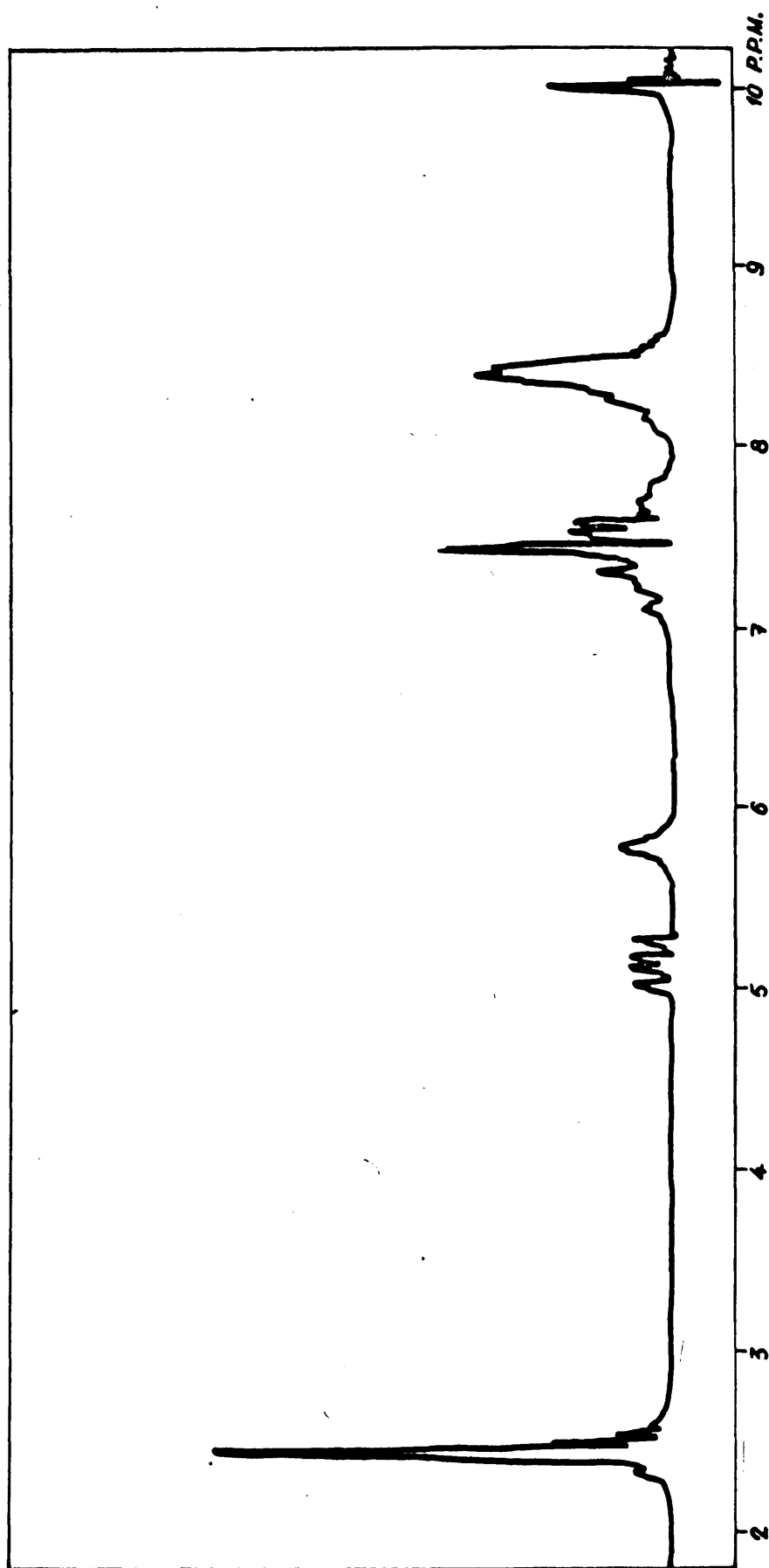
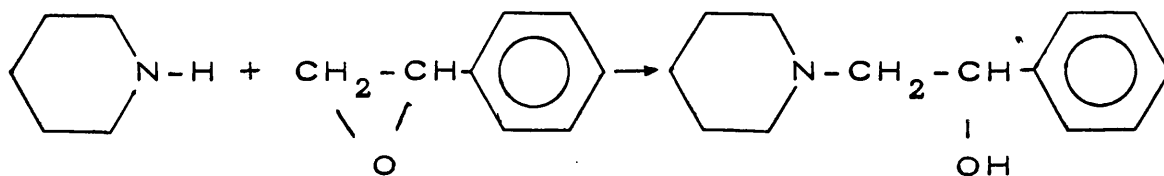


Fig.17.- Espectro R.M.N. del aducto oxido de Estireno-Piperidina

La elucidación estructural de este compuesto por espectroscopía infrarroja y de resonancia protónica (ver fig, 16 y 17) nos confirma la formación de un aducto óxido de estireno-piperidina, que tendrá lugar según el siguiente esquema:



CIANURO SODICO

El empleo del cianuro sódico en disolución de N-N'dimetilformamida como catalizador, conduce a la formación de copolímeros de acroleína-óxido de estireno de diferente naturaleza según las condiciones de polimerización.

Vamos a ver a continuación la influencia ejercida por diversos factores sobre el transcurso de la reacción.

Disolventes. -

Los disolventes utilizados han sido el tolueno, tetrahidrofurano y dioxano. Es observada una mayor velocidad de copolimerización a medida que aumenta

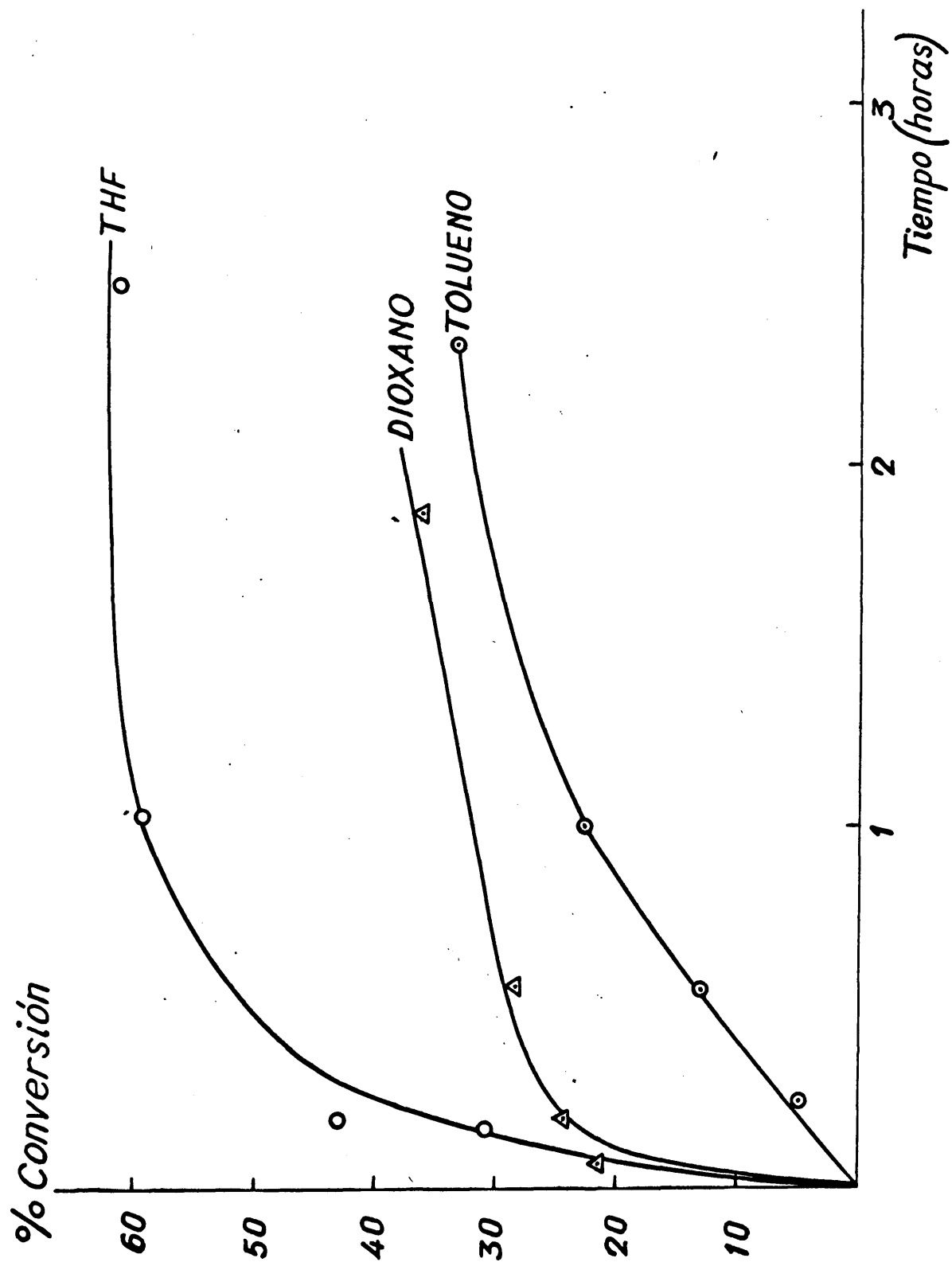


FIGURA 18

la constante dieléctrica del disolvente utilizado, tal como podemos observar en la fig, 18. Por otro lado los contenidos en óxido de estireno de los copolímeros son también función de la constante dieléctrica del medio de reacción, oscilando los mismos ligeramente según el grado de conversión:

DISOLVENTE	CONTENIDO DEL COPOLIMERO EN OXIDO DE ESTIRENO	
	Máximo	Mínimo
=====		
THF	12, 8 %	5, 8 %
Dioxano	6, 00 %	3, 23 %
Tolueno	5, 3 %	2, 56 %
=====		

Estas diferencias de composición halladas por microanálisis elemental son corroboradas por espectroscopía infrarroja, no observándose ninguna otra diferencia estructural entre los diversos copolímeros.

Temperatura. -

Juega la temperatura en el proceso que nos ocupa un papel decisivo, condicionando la velocidad del proceso así como la estructura de los copolímeros.

Hemos realizado un estudio comparativo de los copolímeros obtenidos en THF a 30°C. y -30°C. a diferentes conversiones, auxiliándonos de la espectroscopía infrarroja y del microanálisis elemental. Por me-

medio de la espectroscopía infrarroja hemos determi
nado las absorvancias correspondientes a los grupos
carbonilo, y vinilo, en la región del infrarrojo, utiliz
zando a tal fin comprimidos de BrK de idéntica concentr
tración. La composición del copolímero ha sido determin
minada por medio del microanálisis elemental, realiz
zando al menos dos medidas de cada muestra. Los result
sultados obtenidos (Tabla XI) son reflejados en la figura
gura 19; como era de esperar la velocidad de reacción
crece al aumentar la temperatura; en cambio, la selecti
lectividad de la acroleína a polimerizar a través del
doble enlace carbonílico disminuye, aumentando el conten
tenido en grupos aldehído y disminuyendo el número de
dobles enlaces libres. Los contenidos en óxido de estire
tireno a su vez también aumentan con la elevación de
temperatura lo cual nos hace pensar en una reaccionabi
bilidad preferencial del grupo epoxi para con el anión
 $\text{CH}^- \dots \text{Y}^+$

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos
a baja temperatura son ligeramente inferiores que los
preparados a mayor temperatura, observándose un aumen
mento de los mismos al sobrepasarse el 30% de conversi
sión (Fig. 20). Este incremento es debido a una activaci
ción de alguno de los dobles enlaces libres existentes
en la cadena de polímero. Prueba de esta ulterior activac
vación del doble enlace vinílico es la disminución de
la absorvancia de dicho grupo a medida que avanza el

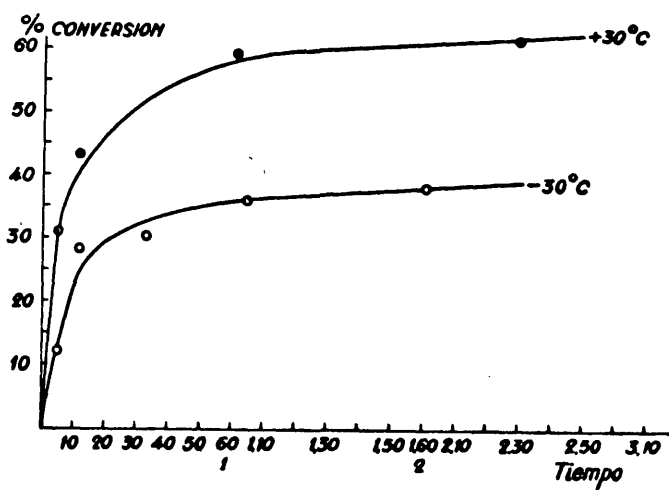
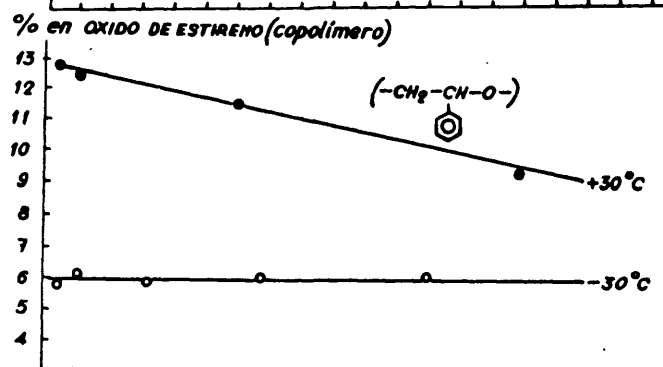
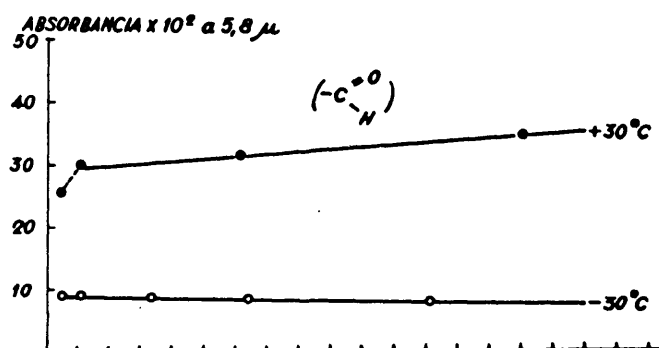
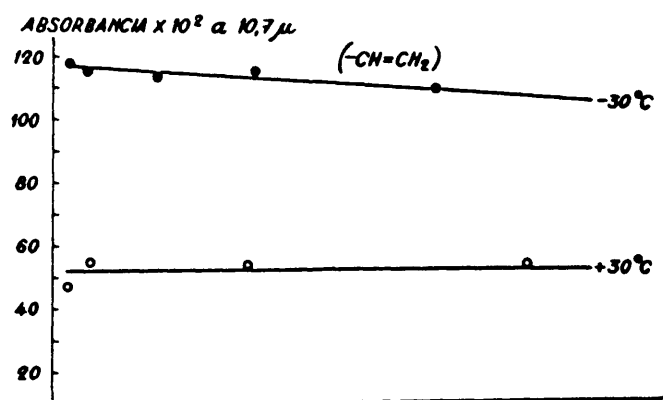


FIGURA 19

grado de conversión (Fig. 19).

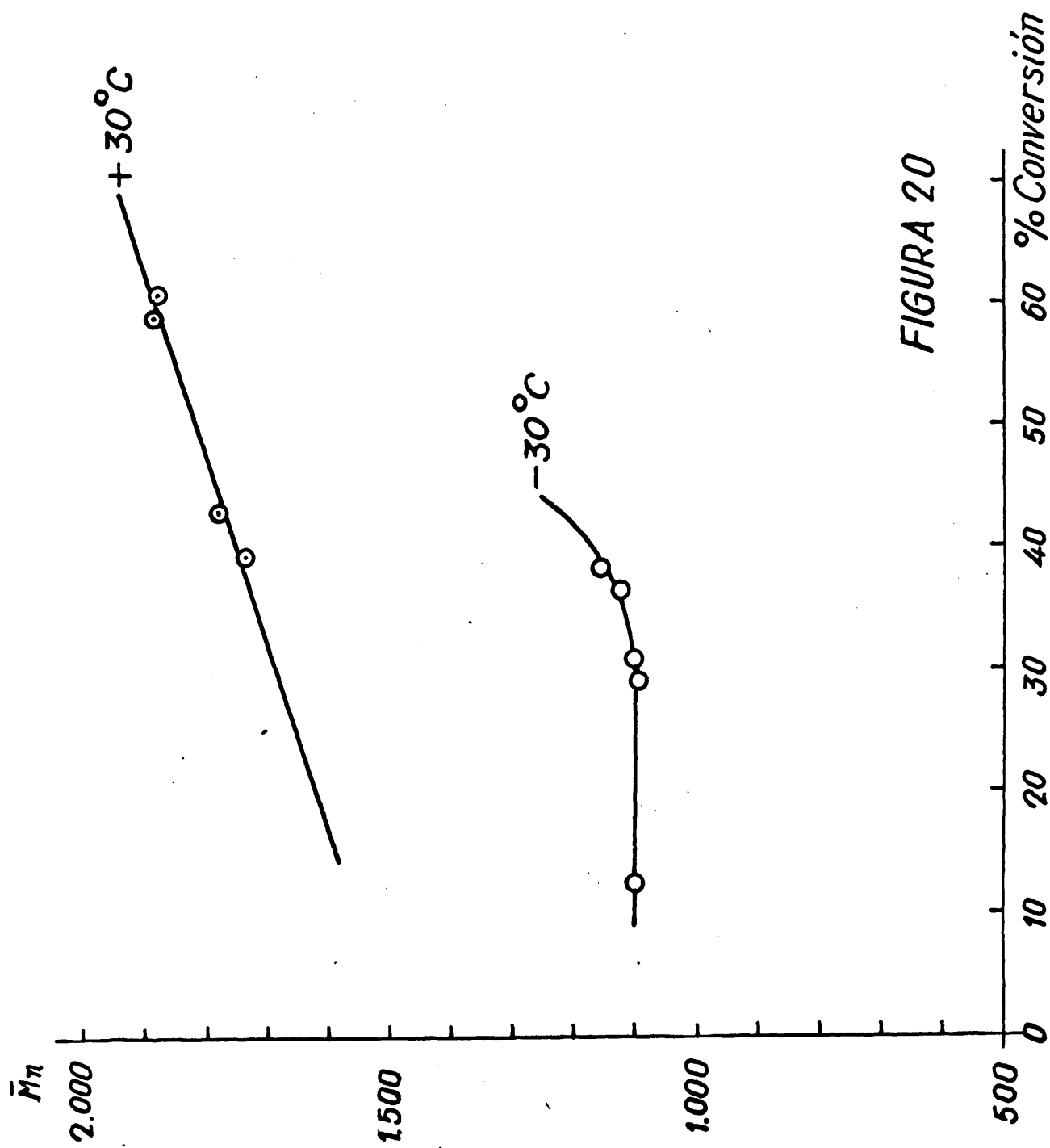


FIGURA 20

*Pesos moleculares de copolimero
ACROLEINA-OXIDO DE ESTIRENO*

T A B L A X I

=====

ACROLEINA = 5ml.
 OXIDO DE ESTIRENO = 5ml.
 THF = 40 ml.
 CATALIZADOR (CNNa/DMF) = $1,5 \times 10^{-4}$ moles.

TEMPERATURA °C.	% CONVERSION	TIEMPO (min.)	ABSORVANCIAS a:		% en OXIDO de ESTIRENO	PESO MOLECULAR
			5, 8	10, 7		
30	30, 95	5	0, 2617	0, 4726	12, 8	1, 742
"	43, 16	11, 30"	0, 3036	0, 5672	12, 4	1, 783
"	59, 34	61	0, 3344	0, 5410	11, 6	1, 885
"	61, 30	150	0, 3498	0, 5398	9, 3	1, 880
-30	12, 01	5	0, 0835	1, 1760	5, 8	1, 101
"	28, 31	11, 30"	0, 0838	1, 1511	6, 1	1, 089
"	30, 03	33	0, 0827	1, 1312	5, 9	1, 105
"	36, 31	65	0, 0826	1, 1513	6, 05	1, 130
"	37, 76	121	0, 0801	1, 0958	6, 07	1, 160

=====

C

COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA CON
ALDEHIDOS

Aunque en los últimos años el estudio sobre la polimerización de aldehídos se ha incrementado notablemente, debido al éxito industrial de algunos "poliéteres", hasta el momento han sido publicados muy pocos trabajos sobre copolimerización lineal de aldehídos (63 y 88 a 94).

La copolimerización de la acroleína con aldehídos, hasta hoy día, ha quedado resumida a la utilización del par acroleína-formaldehído (95) (Trabajo sin publicar), polimerización que da lugar a unos copolímeros con alto grado de entrecruzamiento y por lo tanto de difícil estudio, en los cuales se polimeriza preferencialmente el formaldehído, no exhibiendo la acroleína selectividad alguna a copolimerizar a través del doble enlace carbonílico.

Sin embargo el empleo de la acroleína como comonomero en copolimerizaciones con aldehídos, utilizando catalizadores de tipo aniónico de probada efectividad en las poliadiciones a través del grupo carbonilo, hace pensar en la posibilidad de obtener copolímeros en los que la acroleína se encuentre incorporada con gran selectividad a través del grupo aldehído, ya que teniendo en cuenta la naturaleza de dicho grupo, en el cual los electrones del enlace π , que unen el carbono al oxígeno, son arrastrados hacia este a

causa de su electronegatividad, resulta lógico pensar que el ataque de un agente nucleofílico se realice sobre el átomo de carbono unido al oxígeno.

En efecto, nosotros hemos obtenido copolímeros lineales, solubles, de acroleína-acetaldehído y acroleína-benzaldehído utilizando el tetrahidrofurano como disolvente y el sodio, litio, piperidina y cianuro sódico en disolución como catalizadores. A continuación exponemos los resultados obtenidos, centrando nuestra atención en el estudio de las copolimerizaciones realizadas con cianuro sódico como catalizador debido al mayor interés de los resultados obtenidos en la preparación de dichos poliacetales no saturados.

COPOLIMERIZACION DE ACROLEINA-ACETALDEHIDO Y ACROLEINA-BENZALDEHIDO CON CIANURO SODICO

La utilización del cianuro sódico en disolución de N-N'dimetilformamida como catalizador y de tetrahidrofurano como disolvente en la copolimerización de los pares acroleína-acetaldehído y acroleína-benzaldehído, conduce a la formación de copolímeros solubles y fusibles, de peso molecular comprendidos entre 900 y 12000, que con la luz y en contacto con el aire se transforman en materiales insolubles e infusibles.

Este tipo de copolimerización ocurre fundamentalmente a través del doble enlace carbonílico, como se desprende del elevado porcentaje de dobles enlaces presentes en estos copolímeros.

A continuación exponemos detalladamente el estudio realizado sobre la copolimerización de ambos pares de monómeros señalando los resultados obtenidos con los mismos.

ESTUDIO ESTRUCTURAL

La determinación estructural de los copolímeros obtenidos en diferentes condiciones, ha sido llevada a cabo con ayuda de la espectroscopía infrarroja y la de Resonancia Magnética Nuclear.

El empleo de estas técnicas espectroscópicas en sustitución de los métodos químico-análíticos clásicos, posibilitan la elucidación conjunta de los diversos grupos estructurales contenidos en los copolímeros, a la vez que la indestructibilidad de la muestra utilizada capacitan el empleo posterior de las mismas en otro tipo de ensayos.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

El empleo de la R.M.N., técnica de grandes posibilidades en la determinación de estructuras orgánicas moleculares, nos ha permitido además de establecer los diferentes tipos de estructuras presentes en el copolímero la evaluación porcentual de los mismos.

En las figuras 21 y 22 se dan los espectros correspondientes a los copolímeros acroelfina-acetal-

Copolímero de Acroleína-Acetaldehído



*Copolímero de Acroleína-Acetaldehído
Hidrogenado en Dioxano*



*Copolímero de Acroleína-Acetaldehído
Hidrogenado en Ácido Acético*



FIGURA 21

P.P.M.

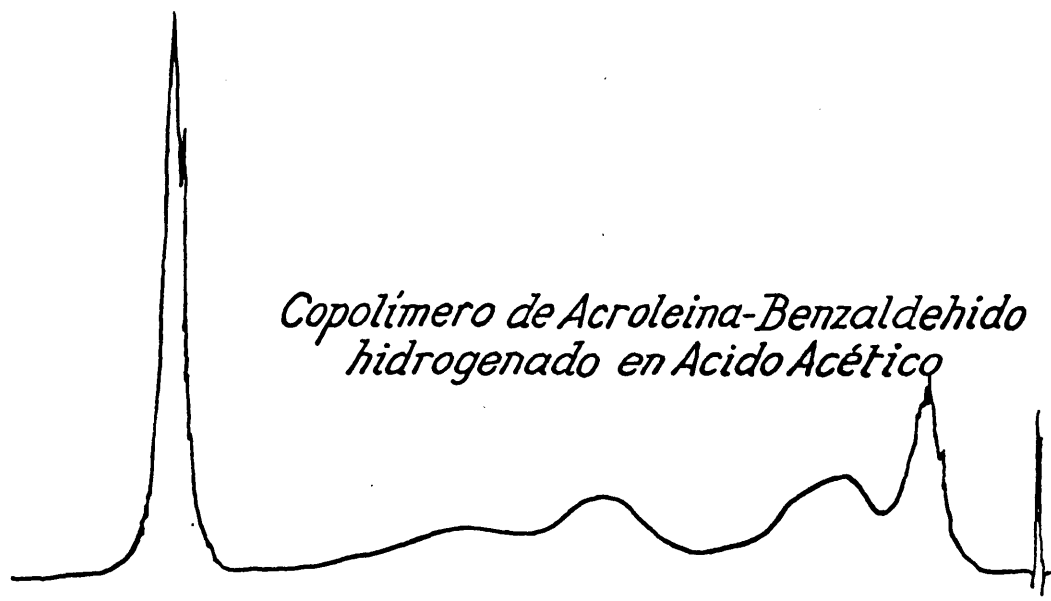
Copolímero de Acroleína-Benzaldehído



*Copolímero de Acroleína-Benzaldehído
hidrogenado en Dioxano*



*Copolímero de Acroleína-Benzaldehído
hidrogenado en Acido Acético*



P.P.M. 2 3 4 5 6 7 8 9 10

FIGURA 22

dehído y acroleína-benzaldehído, así como los de los productos resultantes de su hidrogenación en dioxano y ácido acético.

Es observable en los espectros de estos últimos la desaparición prácticamente total de la banda que aparece entre 3, 2-4, 7 p.p.m. en el copolímero sin hidrogenar, a la vez que aumentan considerablemente las que aparecen a 9, 05 y 8, 1-8, 6 p.p.m. La hidrogenación en principio, nos posibilitaría conocer - el grado de insaturación existentes en los copolímeros obtenidos. Ahora bien, fue observada tanto a escala macro como micro, una falta de reproductibilidad en los datos, obtenidos. Los valores de los pesos moleculares de los productos sin hidrogenar y de los productos hidrogenados nos indican que tienen lugar procesos de degradación de cadena durante la hidrogenación en especial cuando es utilizado el ácido acético caliente como medio de reacción.

En la Tabla XII damos las bandas observadas y su asignación a los protones pertenecientes a las diferentes agrupaciones. La asignación de los diferentes picos a los diversos tipos de protones se ha llevado a cabo comparando los desplazamientos observados en diversos compuestos de referencia de estructura conocida.

Es de señalar que la banda que aparece a 4, 45

p.p.m. en el copolímero de acroleína-acetaldehído y englobada dentro de la zona asignada a los dobles enlaces vinílicos, dada su intensidad elevada, en principio se pensó perteneciente a un protón de naturaleza alcohólica con cuyo objeto fué tratada la muestra con agua deuterada, no observándose en su espectro variación de intensidad alguna para dicho pico, prueba de que no ha tenido lugar ningún intercambio protónico entre el copolímero y el agua deuterada excluyendo por tanto la hipótesis inicialmente formulada.

Los valores encontrados por R.M.N. se expresan en las tablas XIII y XIV realizándose en apartados siguientes un discusión detallada de estos datos.

T A B L A X I I

COPOLIMERO ACROLEINA-ACETALDEHIDO

COPOLIMERO ACROLEINA-BENZALDEHIDO

ACROLEINA-ACETALDEHIDO

GRUPO =====	τ =====
C - C - CH ₃	9, 05
O - C - CH ₃	8, 60
$\left. \begin{array}{l} - C - CH_2 - C - C = C \\ - C - CH_2 - C - O - \end{array} \right\}$	8, 15-8, 20
- CH ₂ - O -	6, 15
- CH - O -	5, 7
- O - CH - \oplus -	5, 2
$\left. \begin{array}{l} - O - C - O - \\ (a)H - C \\ \quad \\ \quad C \\ \quad / \quad \backslash \\ H \quad \quad H \end{array} \right\} \begin{array}{l} - C - C - O - \\ (a')H - C \\ \quad \\ \quad C \\ \quad / \quad \backslash \\ H \quad \quad H \end{array}$	a 4, 5 a' 4, 26
	b 4, 7

ACROLEINA-BENZALDEHIDO

- C - CH ₃	9, 05
- C - CH ₂ - C - O	8, 1
- CH ₂ - O -	6, 15
- O - CH - O -	5, 2
- O - CH -	5, 7
$\left. \begin{array}{l} - C - \\ (a)H - C \\ \quad \\ \quad C \\ \quad / \quad \backslash \\ H \quad \quad H \end{array} \right\}$	a 4, 3 b 4, 5
$\bigcirc \begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}$	2, 5

T A B L A X I I I

PORCENTAJE DE CADA CIEN UNIDADES DE LOS GRUPOS:

REFERENCIA	%CONVER.	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$-\text{CH}-\text{O}$	$\text{O}-\text{CH}-\text{O}$	CH_2-O	CH_3-	ACROLEI- NA	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-$ (acetaldehído)
IAA-THF-CNNa	35,39	30,83	42,50	32,5	28,75	5	64,55	35,45
R.Molar 0,84	38,49	27,19	51,31	32,89	23,68	4,82	62,50	37,50
Temp. -30°C.	39,43	26,26	42,42	25,76	30,30	9,09	59,69	40,21
VIAA-THF-CNNa	10,78	25,33	40	38	21	4,66	56,98	43,02
R.Molar 0,36	21,31	34,85	37,88	24,21	33,33	4,04	55,63	44,37
VIIIAA-THF-CNNa	6,63	32,14	33,93	39,29	24,11	4,17	68,14	31,86
R.Molar 0,84	17,42	32,00	32,01	37,01	28	4,67	68,38	31,62
Temp. -30°C.	30,06	31,67	35,60	40	28,75	2,5	67,08	32,92
IXAA-THF-CNNa		30,96	30,36	42,86	21,43	8,33	74,54	25,46
R.Molar 1,97		30,46	39,66	27,59	20,69	7,5	73,30	26,70
Temp. -30°C.		27,60	43,75	17,19	35,93	6,25	69,68	30,32
	81,79	39,13	45,65	34,78	25	5,8	69,89	30,11

T A B L A X I V

PORCENTAJE CADA CIEN UNIDADES DE LOS GRUPOS:

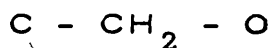
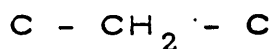
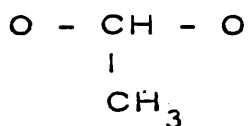
REFERENCIA	%CONVER.	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}$	$\text{CH}-\text{O}$	$\text{O}-\text{CH}-\text{O}$	CH_3-	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$	ACRO- LEINA	(ben- zaldehy.)
5AB-THF-CNNa	21,61	58,00	8,64	38,75	37,25	8,12	7,86	70,98	30,02
R.Molar 1,56	71,26	59,0	6,64	37,80	33,33	8,00	8,36	64,50	35,50
Temp. -30°C .	74,20	58,23	6,64	39,95	30,21	9,03	8,86	64,01	35,99
6AB-THF-CNNa	13,01	33,33	31,25	7,5	---	2,5	7,5	80,11	19,89
R.Molar 1,56	26,91	33,15	24,17	8,6	---	4,8	6,55	84,06	15,94
Temp. 0°C .	36,25	35,90	28,85	9,4	---	3,85	14,4	90,68	9,32
9AB-THF-CNNa	3,24	51,61	7,26	27,42	30,65	6,98	7,26	77,94	13,60
R.Molar 1,56	6,51	56,79	8,33	28,01	35,19	7,60	7,60	73,11	12,05
Temp. -30°C .	18,67	57,57	9,09	31,81	37,27	8,33	6,80	71,42	28,58
10AB-THF-CNNa	6,45	39,04	7,14	16,03	32,14	5,95	4,28	59,38	40,62
	8,06	38,01	8,01	20,31	25,18	----	4,40	58,27	41,73
R.Molar 0,61	11,81	37,04	8,00	21,05	19,44	8,33	3,57	56,80	43,20
Temp. -30°C .	19,94	31,74	11,90	26,19	16,7	3,97	5,05	52,56	47,34
11AB-THF-CNNa	58,51	72,22	9,31	20,19	35,42	8,61	5,11	85,88	14,12
R.Molar 3,54	69,54	77,77	8,06	25,81	32,25	8,06	6,03	85,74	14,26

Espectroscopía infrarroja.

Se ha realizado un breve estudio de los copolímeros obtenidos mediante aplicación de la técnica infrarroja. Para ello se ha utilizado el método de los comprimidos BrK, con objeto de poder establecer relaciones comparativas entre los productos obtenidos en diferentes condiciones.

En el caso de los copolímeros acroleína-acetaldehído obtenidos a baja temperatura, sus espectros de infrarrojo (Figura 23) indican la entrada preferencial de la acroleína a través del doble enlace carbonílico, de acuerdo con la intensidad de las bandas más características del grupo vinilo. (3.085, 1.645, 990 y 937 cm^{-1}).

Como era de esperar las bandas del grupo acetálico se manifiestan con gran intensidad en la región 1.020 - 1.180 cm^{-1} . El estudio de la vibración de tensión y deformación de los grupos CH_3 y CH_2 (ver Tabla XV), indica la presencia de agrupamientos:



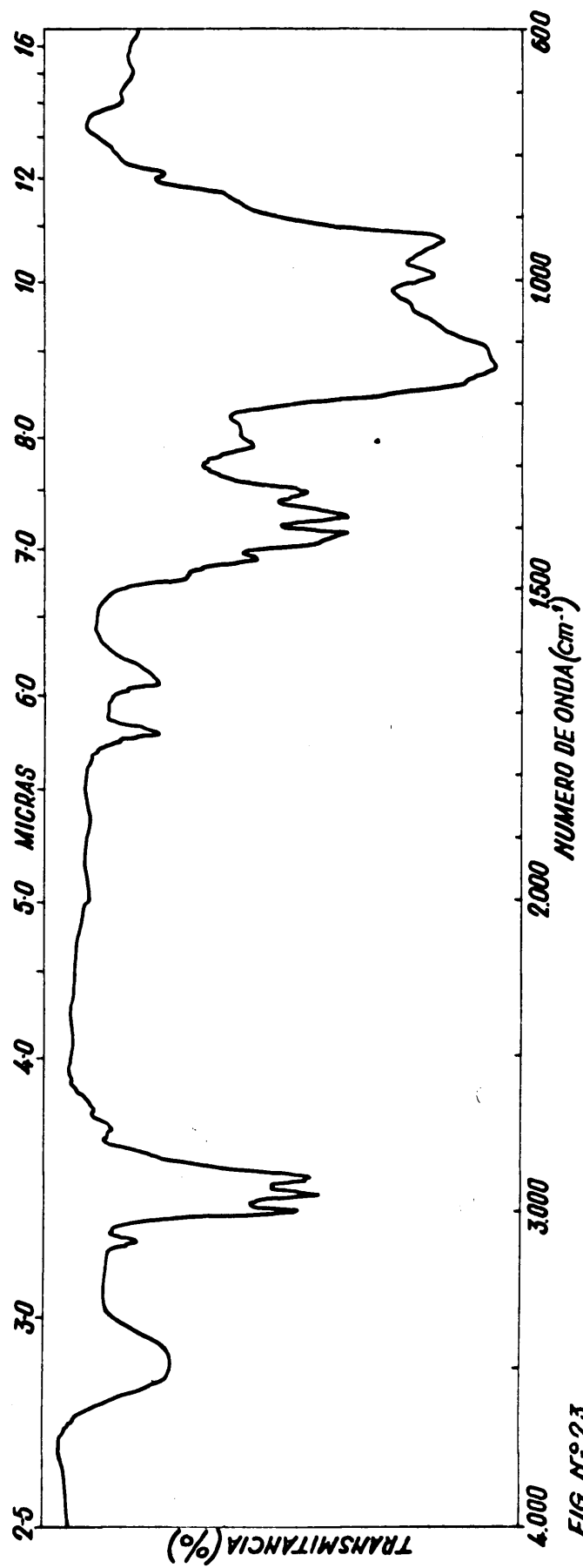


FIG. N° 23

en efecto, es sabido que la presencia de átomos fuertemente electronegativos, como el oxígeno, unidos a grupos CH_2 y CH_3 producen un desplazamiento positivo en las frecuencias de tensión correspondientes, lo que permite diferenciarlos de los grupos unidos a átomos de carbono. Asimismo las vibraciones de deformación sufren la influencia de los átomos de oxígeno.

La banda O-H, aproximadamente a $3,450 \text{ cm}^{-1}$, no es sólo explicable por la presencia de restos de agua que podrían impurificar la muestra, sino que sin duda es debida también a la presencia de grupos hidroxilo originados por transferencia protónica de un hidrógeno lábil al extremo de un carbanión en crecimiento con formación de un nuevo carbanión en el carbono que ha perdido el protón.

Finalmente, en el espectro infrarrojo se revela la presencia de una pequeña proporción de grupos aldehídos (banda a $1,127 \text{ cm}^{-1}$), proporción tan baja que no ha sido detectada en los espectros de R.M.N. En el infrarrojo hay que tener en cuenta que la banda C=O presenta una intensidad muy elevada, manifestándose incluso en proporciones del orden de trazas.

Los espectros de los copolímeros de acroleína-benzaldehído, también obtenidos a menos $30^\circ\text{C}.$, se muestran en la figura 24. Al igual que en el copolímero de acroleína-acetaldehído, se revelan en la región

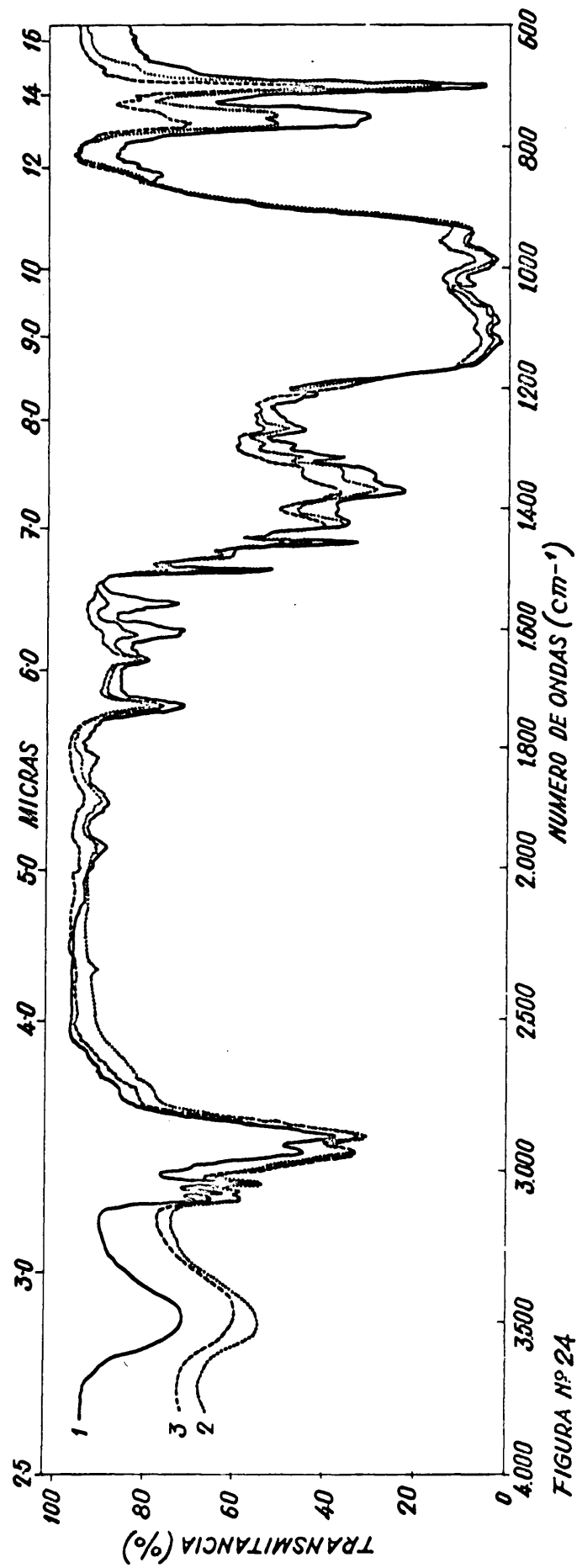
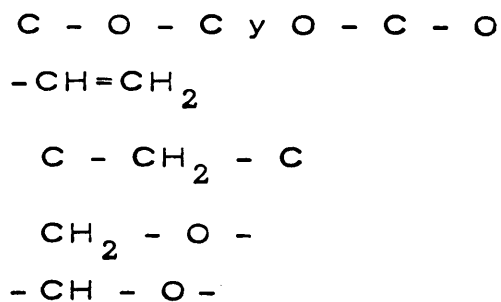


FIGURA Nº 24

del infrarrojo las bandas correspondientes a las unidades:



También se presentan en estos copolímeros la banda $\text{C}=\text{O}$ a $1,725 \text{ cm}^{-1}$ atribuible a funciones CHO no detectadas por la pequeña proporción en que se encuentra, en los espectros de R.M.N.

Las diferencias estriban en una mayor o menor intensidad de las bandas características (ver tabla XVI); intensidades proporcionales a los contenidos de ambos monómeros en el copolímero como era de esperar. Efectivamente si relacionamos por ejemplo la densidad óptica de la banda del anillo aromático a 700 cm^{-1} correspondiente al benzaldehído contenido en el copolímero, con la banda a 940 del grupo vinilo, se obtienen una relación comparable con los resultados obtenidos por R.M.N.

Las bandas carbonilo a $1,705$ y $1,685 \text{ cm}^{-1}$ que se presentan con baja intensidad en los espectros, son atribuibles a restos de ambos monómeros que han quedado ocluidos entre las cadenas del copolímero.

T A B L A XV
=====

COPOLIMERO ACROLEINA-ACETALDEHIDO

(vibraciones características en la región de 4.000 a 250 cm^{-1}).

cm^{-1} =====	vibración de tensión		OH
3.450	"	"	C-H (unido a un doble enlace)
3.058	"	"	C-H (O-C-CH ₃ y O-CH ₂ -)
2.991	"	"	C-H (-CH ₂ - asimétrica)
2.945	"	"	C-H (-CH- -CH ₂ - simétrica)
2.885	"	"	C-H (del grupo aldehído)
2.730	"	"	C-O (aldehído)
1.727	"	"	C=C
1.645	"	"	CH ₂ (C-CH ₂ -O)
1.473	deformación		CH ₃ (antisimétrica) y CH ₂ (C-CH ₂ -C)
1.448	"	"	CH ₂ (-CH=CH ₂)
1.418	"	"	-CH-
1.406	"	"	CH ₃ (simétrica) y CH ₂ aleteo (O-CH ₂)
1.380	"	"	

T A B L A XV (Continuación)

cm ⁻¹		
=====		
1.340	vibración de aleteo	-CH ₂ -(C-CH ₂ -C)
1.262	" torsión	-CH ₂ - simétrica (C-CH ₂ -C)
1.240	" balanceo	CH ₃
1.170 a 1.040	" (-O-C-O-), (-C-O-C-) en éteres y acetales	
990	flexión del CH fuera del plano del -CH=CH ₂	
937	" CH ₂ " .	" " "
830	vibración de balanceo	CH ₃
785	" tensión	C-C

T A B L A XVI

=====

COPOLIMERO ACROLEINA-BENZALDEHIDO

(vibraciones características en la región de 4.000 a 250 cm^{-1})

cm^{-1}			
3.500	vibración de tensión	O-H	
3.091	"	C-H aromático	
3.085	"	C-H unido a un doble enlace	
3.064	"	C-H aromático	
3.034	"	C-H aromático	
2.984	"	C-H asimétrica $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$	
2.933	"	C-H asimétrica (del $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$)	
2.880	"	C-H simétrica (del $-\text{CH}-$) y sim. CH_2	
1.725	"	$\text{C}=\text{O}$ (aldehído)	
1.703	restos de benzaldehído		
1.685	" acroleína		
1.645	vibración de acroleína	$\text{C}=\text{C}$	
1.601	"	$\text{C}-\text{C}$ aromático	
1.555	"	$\text{C}-\text{C}$ aromático	

T A B L A XVI (Continuación)

=====

cm ⁻¹			
1.500	vibración de acroleína	C-C aromático	
1.472	"	deformación	CH ₂ alifático
1.454	"	tensión	C-C aromático
1.422	"	deformación	CH ₂ (-CH=CH ₂)
1.368	"	aleteo	CH ₂ (O-CH ₂ -C)
1.340	"	"	CH ₂ (C-CH ₂ -C)
1.310	"	tensión C-C	(aromático)
1.207	" ,	deformación	C-H aromático
1.180 a 1.050	"	C-O-C y O-C-O	éteres y acetales
1.070	"	deformación	C-H aromático
1.026	"	"	C-H aromático
985	"	flexión	C-H fuera del plano del -CH=CH ₂
935	"	"	CH ₂ " " -CH=CH ₂
762	"	balanceo	CH ₂
750	"	flexión del	CH fuera del plano aromático
700	"	deformación del anillo aromático	

INFLUENCIA DE DIVERSOS FACTORES SOBRE LA REACCION DE COPOLIMERIZACION

Temperatura.

La temperatura ejerce en este tipo de procesos una marcada influencia sobre la velocidad de reacción, el peso molecular de los copolímeros obtenidos, así como sobre la estructura de los mismos.

Es observada, en los procesos realizados a más alta temperatura ($30^{\circ}\text{C}.$), una velocidad inicial elevada, seguida de una pérdida de actividad a medida que aumenta el grado de conversión, fenómeno no observado cuando la temperatura de trabajo es de -30°C , temperatura a la cual se mantiene prácticamente lineal la relación conversión-tiempo. (Ver figura 25 tabla XVII).

Por otro lado, los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos van aumentando a medida que desciende la temperatura de trabajo (ver Tabla XVIII), justificable desde el punto de vista de que en todo proceso con energía de activación positiva, el descenso de temperatura da origen a un aumento en el peso molecular de los polímeros obtenidos.

+30°C

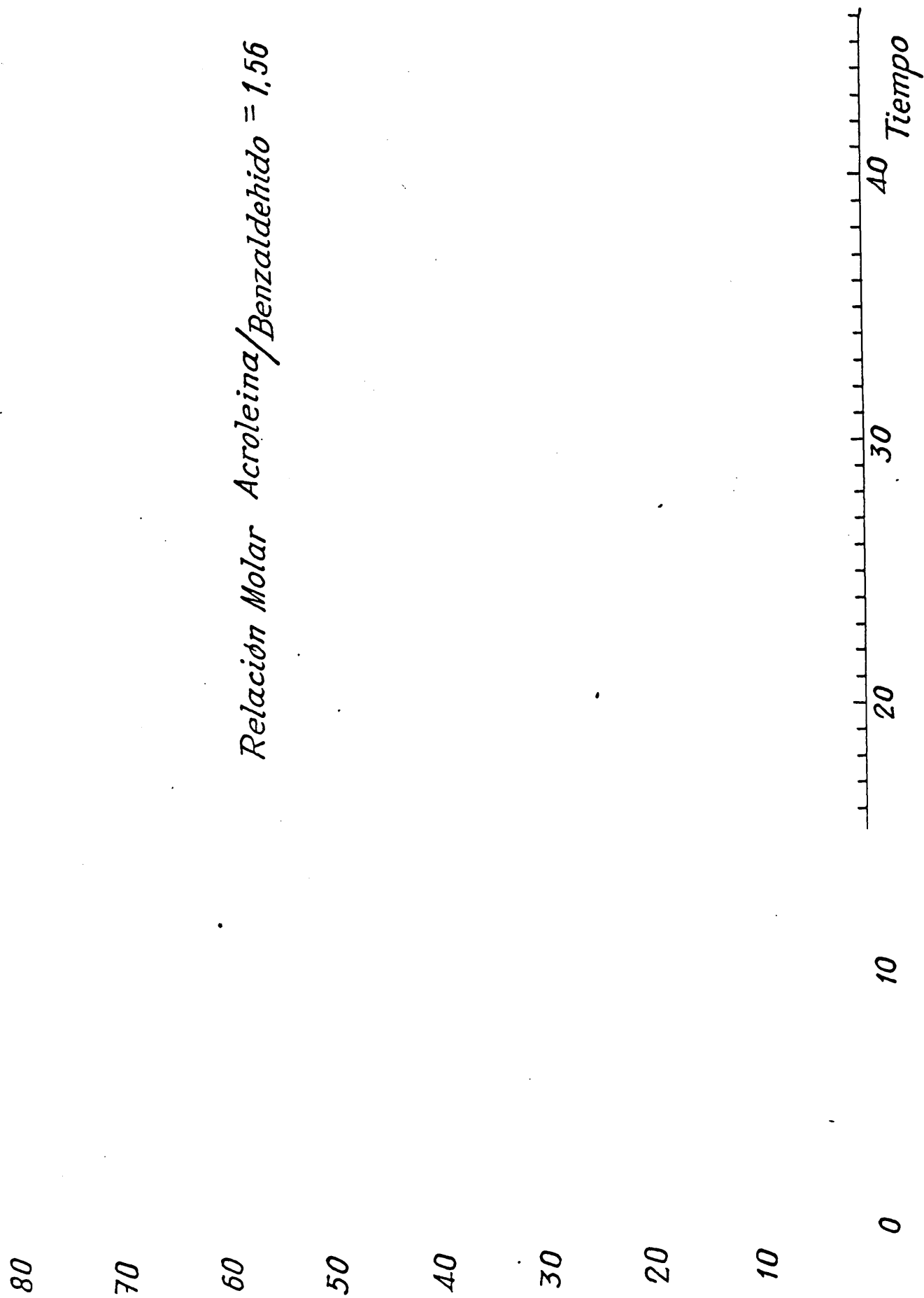


FIGURA 25

T A B L A . X V I I
=====

COPOLÍMERIZACION ACROLEINA - BENZALDEHIDO
=====

RELACION MOLAR ACROLEINA/BENZALDEHIDO = 1, 56

CONCENTRACION DE CATALIZADOR (MOLES/LITROS) = $1, 17 \times 10^{-2}$

COPOLIMERIZACION TEMPERATURA MUESTRA TIEMPO %CONVERSION
=====

3AB-THF-CNNa	30° ± 0, 1°C.	1	1'	35, 62
"	"	2	4' 20"	50, 59
"	"	3	14' 20"	73, 94
"	"	4	44' 44"	80, 99
4AB-THF-CNNa	-30° ± 0, 1°C.	1	6' 15"	38, 98
"	"	2	12'	60, 12
"	"	3	18'	84, 92

=====

T A B L A XVIII

=====

COPOLIMERIZACION ACROLEINA - BENZALDEHIDO = 1, 56

COPOLIMERIZACION	TEMPERATURA °C.	CONVER. %	VISCOSIDAD (100 cm ³ g ⁻¹)	PESO MOLECULAR HALLADO	PESO MOLECULAR CALCULADO
=====					
6ª AB-THF-CNN _a	0±0, 1	23, 13	----	2, 696	---
"	"	32, 01	----	3, 831	---
"	"	35, 87	----	4, 853	---
9ª (Bis)AB-THF-CNNa	-30±0, 1	3, 24	0, 101	940, 16	---
"	"	6, 51	0, 120	1383, 3	---
"	"	18, 67	0, 150	2190, 6	---
5ª AB-THF-CNNa	"	21, 61	---	3384	---
"	"	71, 26	---	5460	---
"	"	74, 20	---	8179	---
7ª AB-THF-CNNa	-80	---	0, 324	---	11.000
"	"	---	0, 352	---	12.000
=====					

Para los copolímeros obtenidos a 0°C. y -30°C. , se determinaron sus pesos moleculares directamente por osmometría de tensión de vapor y para los obtenidos a -80°C. , dada su insolubilidad en disolventes convencionales como consecuencia del notable incremento del peso molecular de los mismos, fueron determinados por medio de la relación viscosidad-peso molecular. Aunque en este caso la aplicación de la ecuación viscosimétrica debe de dar lugar a ligeras desviaciones, debido a que los productos obtenidos a las diversas temperaturas no son estructuralmente idénticos, la aplicación de la misma nos da idea del orden de los pesos moleculares obtenidos a -80°C.

La temperatura juega un papel determinante sobre la estructura del copolímero obtenido. Así a medida que desciende la temperatura de trabajo va aumentando el porcentaje de dobles enlaces libres en el copolímero, a pesar de que disminuye el contenido en acroleína de los mismos y aumentan los contenidos en acetaldehído o benzaldehído. En la Tabla siguiente damos los contenidos en acroleína y en número de enlaces vinílicos libres cada cien unidades de copolímero para las temperaturas de 0 y -30°C.

T A B L A X I X

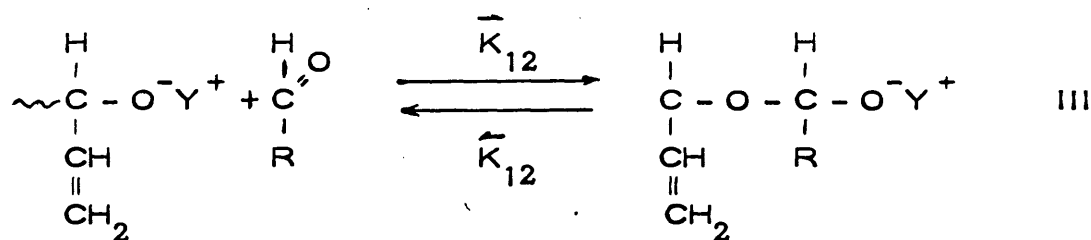
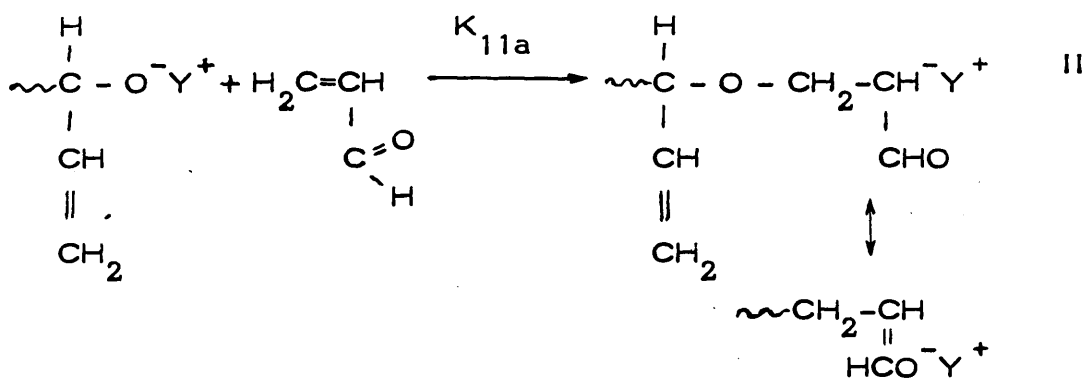
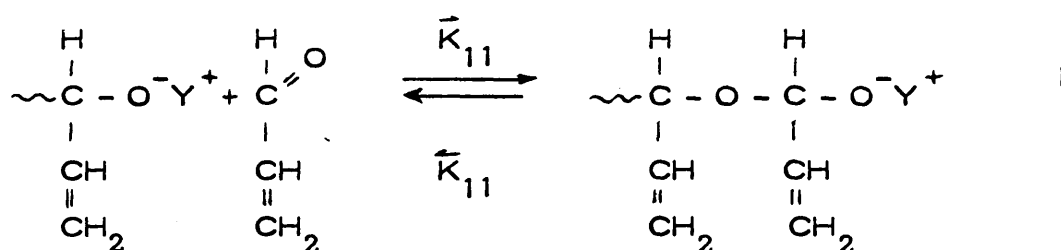
COPOLIMEROS DE ACROLEINA-BENZALDEHIDO

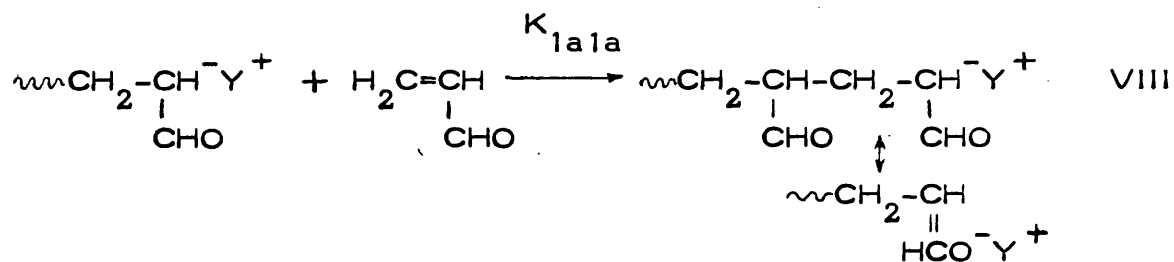
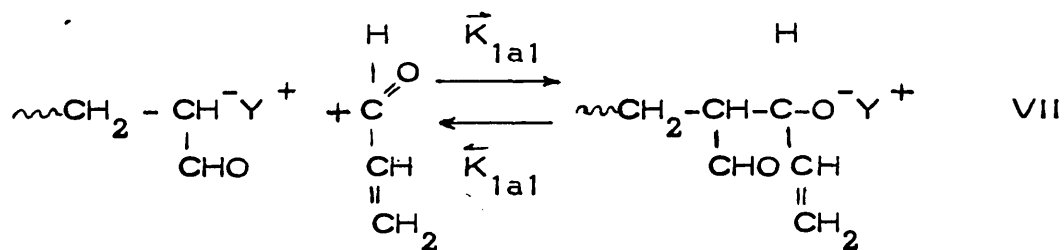
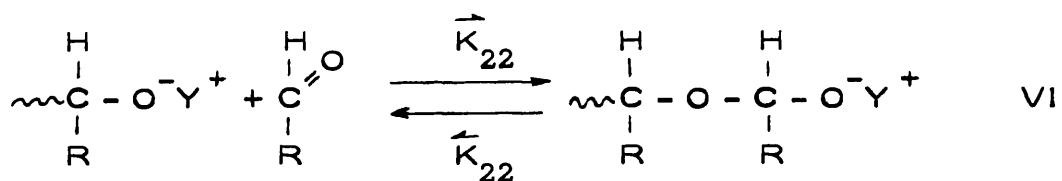
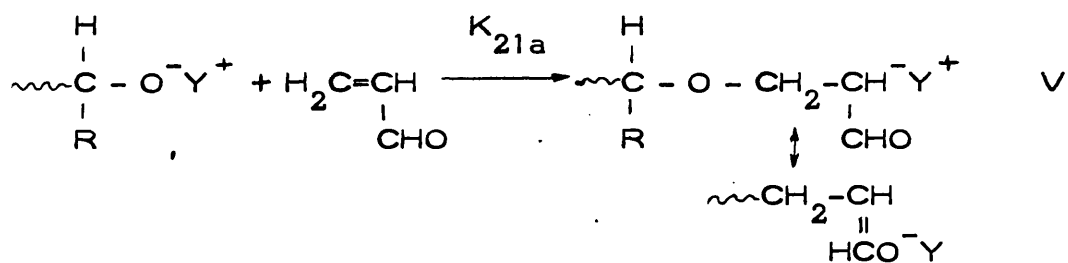
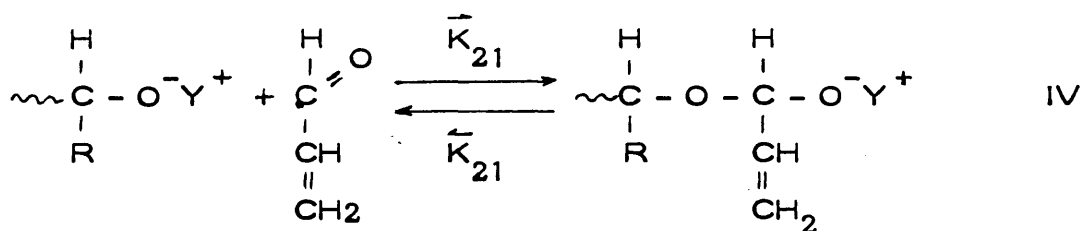
RELACION MOLAR ACROLEINA/BENZALDEHIDO=1, 56

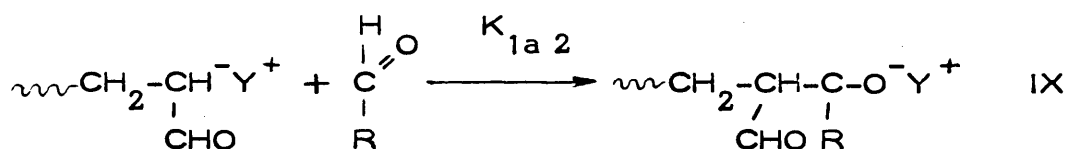
COPOLIMERIZACION	TEMPERATURA	% ACRO- LEINA	Nº DE DOBLES ENLACES	% DOBLES ENLACES/ % ACROLEINA
6AB-THF-CNNa	0±0, 1°C.	80, 11	33, 33	0, 416
		82, 72	---	---
		84, 06	33, 15	0, 394
		90, 68	35, 90	0, 395
9AB-THF-CNNa	-30±0, 1°C.	77, 94	51, 61	0, 66
		73, 11	56, 79	0, 776
		71, 42	57, 57	0, 806
		70, 98	58, 0	0, 817
		64, 50	59, 0	0, 914
		64, 01	58, 23	0, 909

Estos resultados son explicables de acuerdo con las consideraciones mecanísticas y cinéticas que exponemos a continuación.

Las posibles reacciones de copolimerización pueden ser representadas según el siguiente esquema:







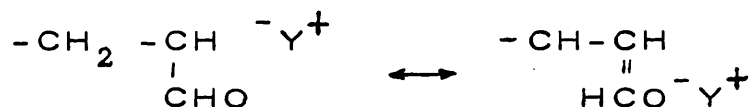
En las ecuaciones primeras, tercera, cuarta y sexta, tenemos la reacción de una molécula de cada uno de los dos monómeros reaccionando a través del grupo carbonilo con una cadena en crecimiento, también a través del grupo carbonilo.

Estas reacciones pueden transcurrir en los dos sentidos, designando a las correspondientes constantes de velocidad por \vec{K} y \bar{K} .

La temperatura a la cual $\vec{K}=\bar{K}$ es la llamada "temperatura techo". A esta temperatura no tendrá lugar la formación de polímero, al menos a través de los grupos carbonilo. Es sabido que para polialdehídos alifáticos la temperatura techo es muy baja, encontrándose por encima de cero solo excepcionalmente.

En las ecuaciones segunda y quinta tenemos la reacción entre una molécula de acroleína, a través del doble enlace con un grupo terminal de carácter aniónico de acroleína con estructura (3,4) y del otro monómero carbonílico. Ambas formas de crecimiento representan un tipo formal de copolimerización, formándose en ambos casos enlaces del tipo "eter".

Estas formas de crecimiento dan origen a un nuevo tipo de ión que sería una forma resonante entre - las:



confiriéndole esta resonancia una elevada estabilidad, por cuyo motivo es de esperar que sea menos activo que los alcoholatos formados en I, III, IV y VI.

Las ecuaciones VII, VIII y IX muestran las restantes posibilidades de crecimiento, uniones que tienen lugar a través de enlaces C-C estables.

Sobre esta base es explicable la dependendia entre las estructuras de los copolímeros y la temperatura de reacción. En principio podemos diferenciar claramente entre estructuras de ión alcoholato ($\text{O}^- \dots \text{Y}^+$), para todas posibilidades de crecimiento de cadena, poseyendo los enlaces oxígeno-metal alcalino por lo menos en parte un cierto mcarácter covalente a la vez que dichos enlaces se encuentran estabilizados - por resonancia según II, V y VIII.

Así pues, estos iones (II, V y VIII) actúan a bajas temperaturas más lentamente que los iones alcoholato debido a que al ser estables por resonancia son ricos en energía y por lo tanto reaccionan en una extensión mínima tanto con los enlaces polares de tipo carboni- lo, como con los dobles enlaces vinílicos. Por lo tanto a medida que descende la temperatura aumentan en extensión las reacciones I, III, IV, y VI respecto a

las restantes posibilidades de crecimiento, aumentando el número de dobles enlaces vinílicos libres contenidos en el copolímero.

La dependencia entre temperatura-selectividad es así mismo observable cualitativamente por espectroscopia infrarroja, disminuyendo apreciablemente la intensidad de las bandas debidas a los dobles enlaces vinílicos al aumentar la temperatura de copolimerización.

Concentración de monómeros

Basándonos en el esquema de copolimerización anteriormente presentado, en el cual a bajas temperaturas la extensión de las reacciones I, III, IV y VI es máxima, es de esperar que la velocidad global de copolimerización venga determinada para estas temperaturas, por los valores de las velocidades particulares de cada una de las cuatro posibilidades de adición. Estas velocidades parciales ó particulares tienen la expresión de una ecuación de velocidad de segundo orden, de la forma:

$$\text{Velocidad} = K. [\text{ion alcoholato}]. [\text{aldehído}]$$

Así pues, el valor de las concentraciones de monómero, condicionarán el valor de las respectivas velocidades parciales, en la proporción impuesta en cada caso por el valor respectivo de K_{11} , K_{12} , K_{21} y K_{22} .

Los valores obtenidos para la relación % conversión-tiempo, al variar la relación molar de los pares acroleína-acetaldehído y acroleína-benzaldehído a -30°C, son representados en las figuras 26 y 27 (tablas XX y XXI). En ellas podemos observar que en ambos casos el aumento de la concentración de acroleína en la mezcla inicial de monómeros, conduce a mayores velocidades de polimerización. Es de destacar una di

ferencia considerable en las velocidades de polimerización de los pares acroleína-acetaldehído, acroleína-benzaldehído (nótese que para el primer par, el tiempo viene dado en horas y para el segundo en minutos). Esta diferencia es atribuible al diferente carácter iónico que exhiben ambos monómeros determinada por la distinta naturaleza electrón-donadora de sus grupos sustituyentes.

Así mismo las concentraciones iniciales de ambos monómeros condicionan tanto la composición como la estructura de los copolímeros resultantes, como podemos comprobar por los valores obtenidos por R.M.N. para los porcentajes de los distintos comonómeros dentro del copolímero, así como las estructuras a que dan lugar (tabla XIII y XIV), resultados a su vez corroborables por I.R. (fig. 24).

Es decir, que al aumentar la concentración molar de acroleína en la mezcla inicial de reacción, no sólo es observable un aumento considerable en la velocidad de copolimerización, sino que además el contenido de este monómero en el copolímero es así mismo mayor.

Apoyándonos en estos hechos, podemos preestablecer a priori un orden para las constantes de velocidad de las cuatro adiciones carbonílicas a esta temperatura:

$$K_{11} > K_{21} > K_{12} > K_{22}$$

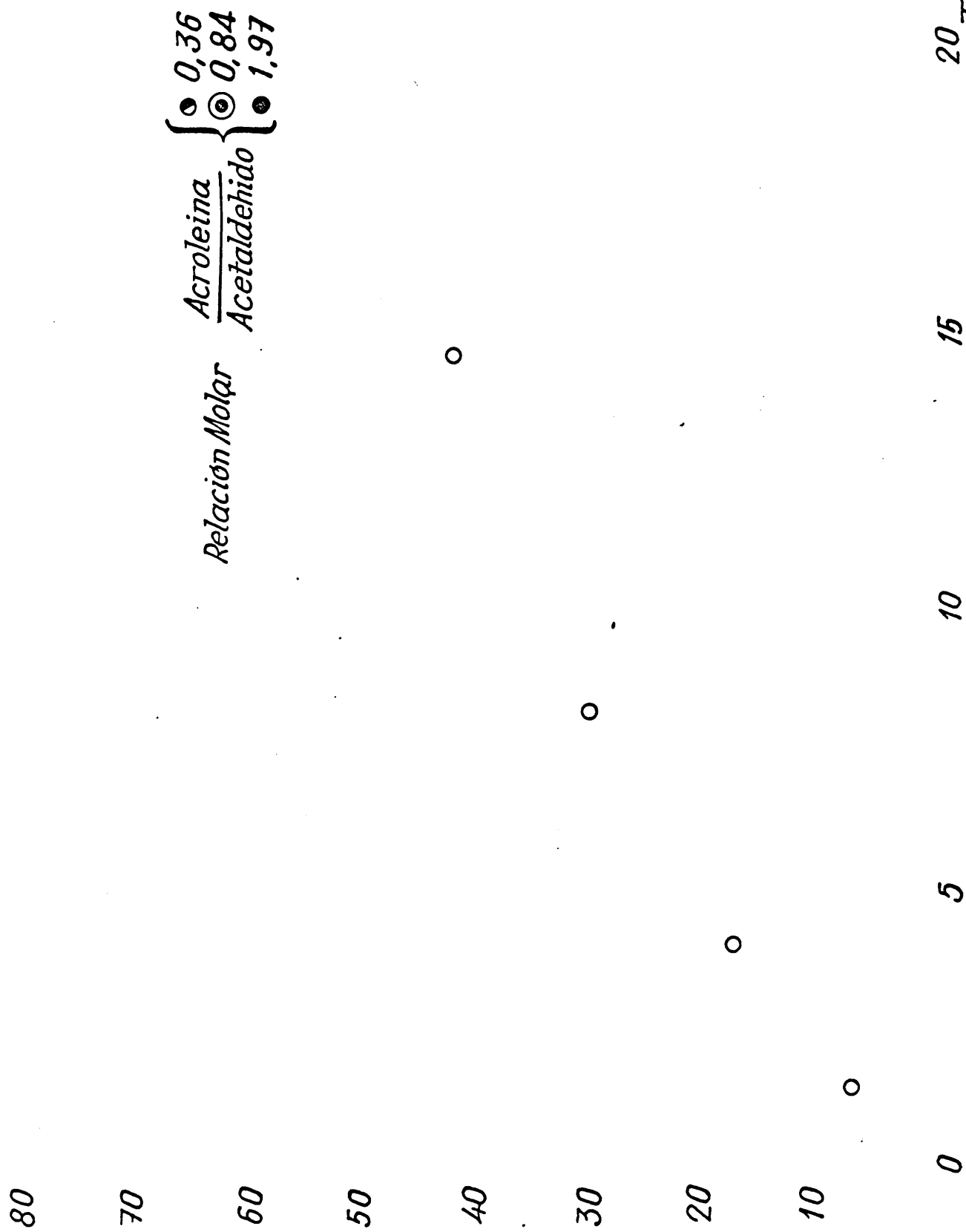


FIGURA 26

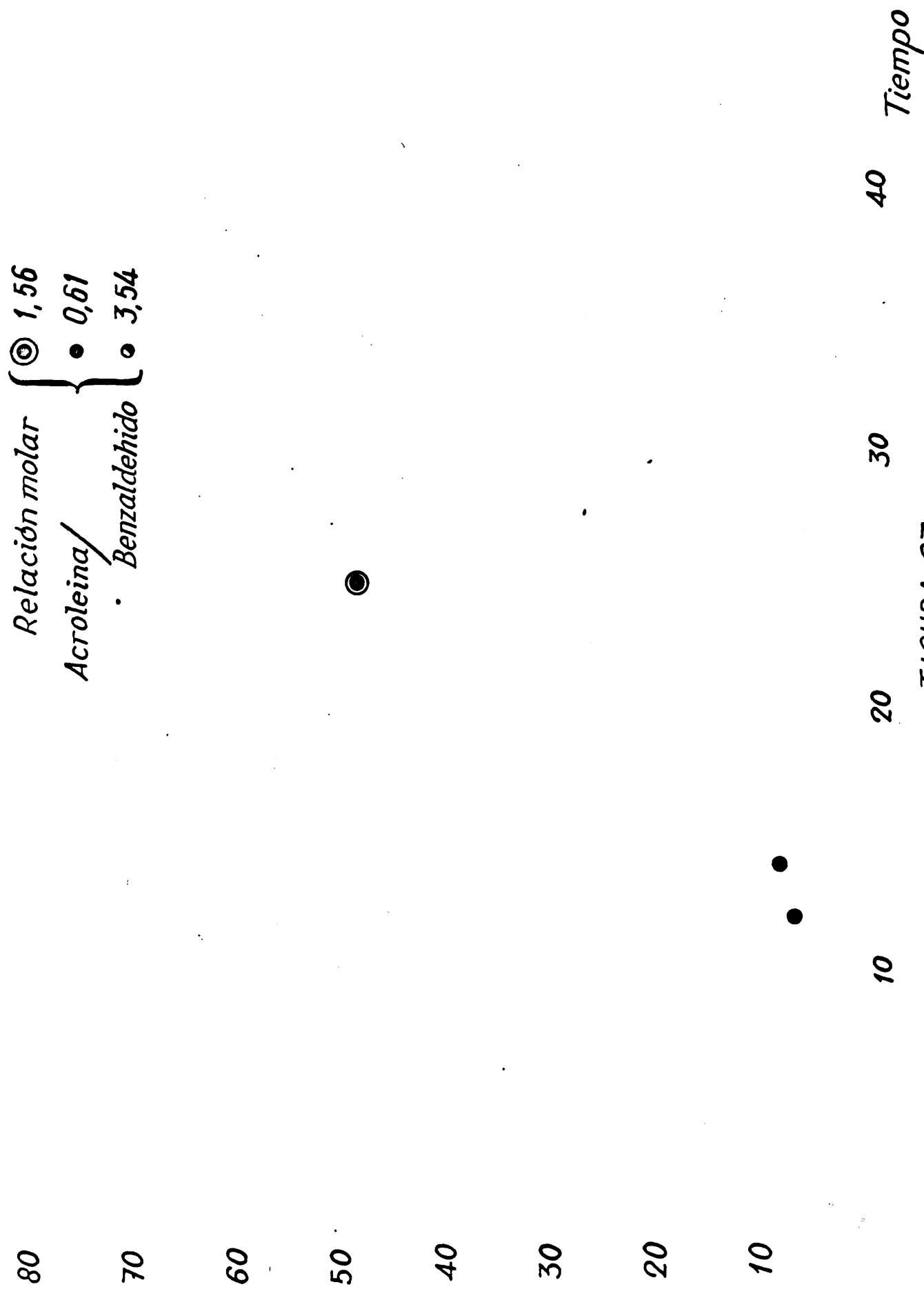


FIGURA 27

T A B L A XX

COPOLIMERIZACION ACROLEINA-ACETALDEHIDO

DISOLVENTE: THF 10 ml

CATALIZADOR: CNNa/DMF 2 ml

$2,31 \times 10^{-2}$ gramos
moles

TEMPERATURA: $-30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Copolimerización	Relación	<u>Acroleína</u> <u>Acetaldehído</u>		Muestra	Tiempo	% Conversión
		mililitros	moles			
VI AA-THF-CNNa	3/7	0,36		1 ^a	3 h 46 ^t	10,78
"	"	"		2 ^a	6 h 10 ^t	16,42
"	"	"		3 ^a	8 h 59 ^t	21,31
"	"	"		4 ^a	21 h 14 ^t	27,49
"	"	"		5 ^a	31 h 2 ^t	28,08
VII AA-THF-CNNa	5/5	0,84		1 ^a	1 h 30 ^t	6,63
"	"	"		2 ^a	4 h 0 ^t	17,42
"	"	"		3 ^a	8 h 12 ^t	30,06
"	"	"		4 ^a	14 h 30 ^t	41,91

T A B L A X X (continuación)

Copolimerización	Relación	Acroleína		Muestra	Tiempo	% Conversión
		Acetaldehído	moles			
=====						
IX AA-THF-CNNa	7/3	1, 97	1 ^a	12h01	70, 68	
"	"	"	2 ^a	14h301	79, 99	
"	"	"	3 ^a	16h121	85, 47	
"	"	"	4 ^a	18h01	81, 79	
IX(bis)AA-THF-CNNa	7/3	1, 97	1 ^a	301	6, 01	
"	"	"	2 ^a	1h361	15, 25	
"	"	"	3 ^a	4h01	31, 52	
"	"	"	4 ^a	8h101	54, 52	

T A B L A XXI

COPOLIMERIZACION ACROLEINA-BENZALDEHIDO

DISOLVENTE = THF 10 ml.

CATALIZADOR = CNNa/DMF 1 ml ($\frac{7,7 \times 10^{-3}}{49}$) moles

TEMPERATURA = $-30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Copolimerización	Relación <u>Acroleína</u> <u>Benzaldehido</u> mililitros	Muestra	Tiempo	% Conversión
9 AB-THF-CNNa	5/5	1a	12'	35, 36
"	"	2a	16'	43, 45
"	"	3a	25'	47, 70
"	"	4a	39'	52, 95
9(bis)AB-THF-CNNa	"	1a	1'	3', 24
"	"	2a	2'	6, 51
10 AB-THF-CNNa	3/7	1a	12'	6, 45
"	"	2a	14'	8, 06
"	"	3a	19'	11, 81
"	"	4a	44'	19, 94

T A B L A XXI (continuación)

Copolimerización	Relación Acroleína		Muestra	Tiempo	% Conversión
	Relación	Benzaldehído			
	mililitros	moles			
11 Ab-THF-CNNa	7/3	3, 54	1 ^a	71	58, 51
"	"	"	2 ^a	713011	63, 84
"	"	"	3 ^a	913011	69, 54
"	"	"	4 ^a	1011511	73, 50
"	"	"	5 ^a	1214511	80, 99

es decir, una mayor actividad ó reactividad de la acroleína a reaccionar con los iones alcoholato existentes en el medio de reacción.

Concentración de catalizador

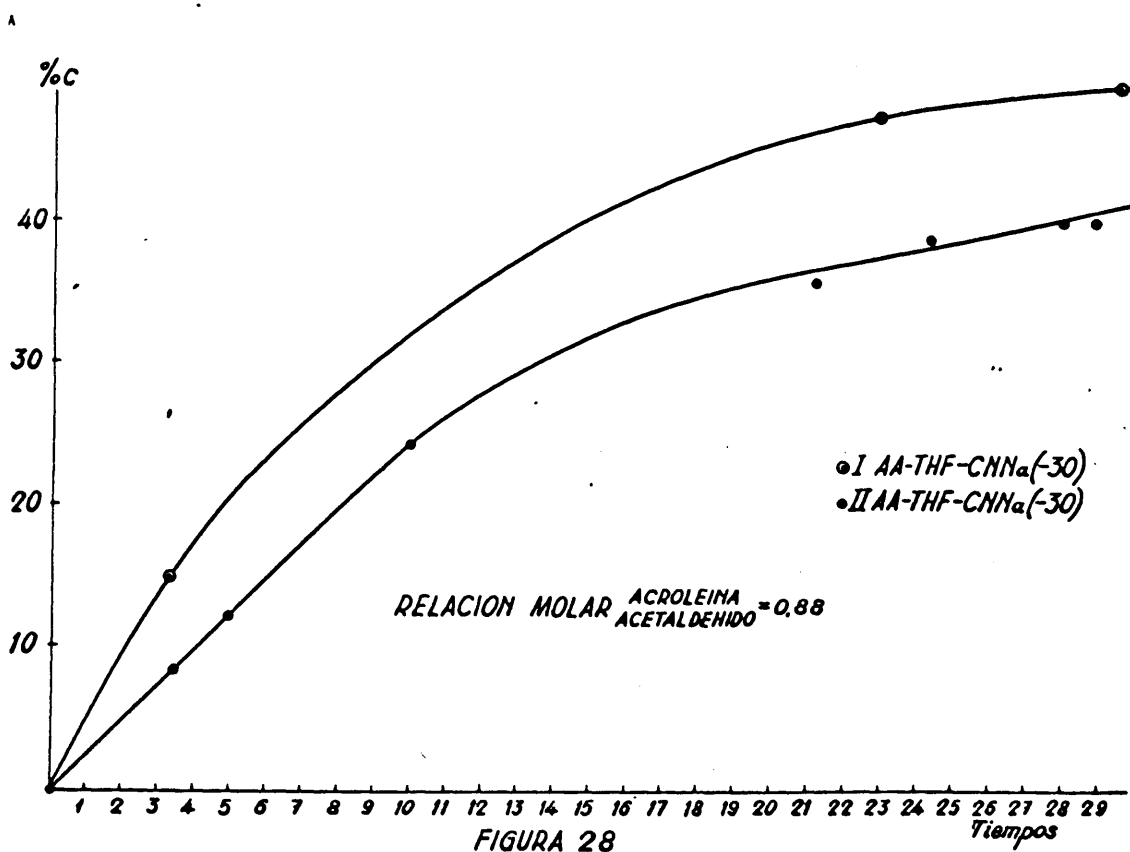
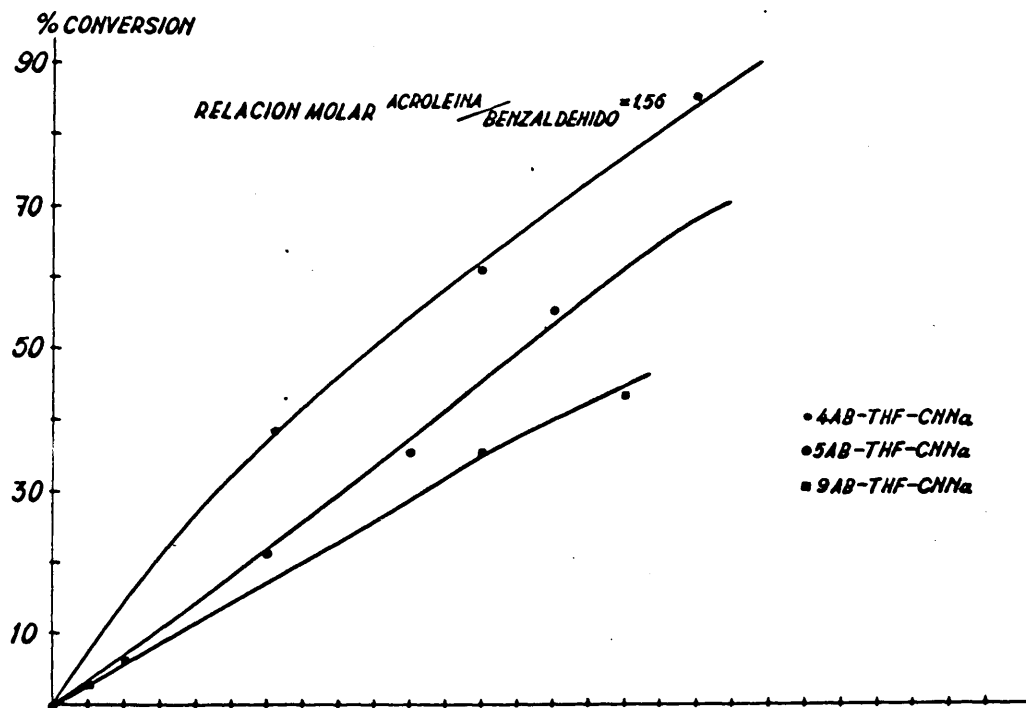
Para las copolimerizaciones realizadas a bajas temperaturas, las variaciones de la concentración de catalizador ejercen poca influencia sobre la velocidad de copolimerización, al contrario de lo que ocurre para altas temperaturas, en las que pequeñas variaciones en la concentración inicial de catalizador dan lugar a apreciables variaciones en las velocidades de copolimerización.

En la figura 28 (tablas XXII a XXIV), tenemos para ambas temperaturas extremas, las relaciones % conversión-tiempo en función de la concentración de catalizador.

Este diferente comportamiento que ejerce sobre la velocidad de reacción la concentración de catalizador para una y otra temperatura, debemos atribuirlo a una menor influencia a bajas temperaturas de la concentración de cianuro sobre la parte del mismo disociada, la cual constituye el verdadero y efectivo catalizador de polimerización.

Esta influencia de la concentración del catalizador, solo se ve reflejada en una mayor ó menor variación para ambas temperaturas de la velocidad de copolimerización, ya que no ha sido observada diferencia alguna entre las estructuras de los di-

versos copolímeros obtenidos, como reflejan sus espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear.



T A B L A X X I I
=====

COPOLIMERIZACION ACROLEINA-ACETALDEHIDO

ACROLEINA = 10 ml

ACETALDEHIDO = 10 ml

DISOLVENTE (THF) = 20 ml

TEMPERATURA = -30±0, 1°C

Copolimerización Moles de Catalizador Muestra Tiempo % Conver.
=====

I AA-THF-CNNa	$7,7 \times 10^{-3}$	1ª	3h24l	8,47
	49			
"	"	2ª	4h59l	12,02
"	"	3ª	9h59l	24,47
"	"	4ª	21h14l	35,39
"	"	5ª	24h21l	38,49
"	"	6ª	28h57l	39,43

II AA-THF-CNNa	$15,4 \times 10^{-3}$	1ª	3h14l	15,03
	49			
"	"	2ª	23h11l	46,93
"	"	3ª	29h41l	47,78

=====;

T A B L A X X I I I

COPOLIMERIZACION ACROLEINA-BENZALDEHIDO

ACROLEINA = 10 ml

BENZALDEHIDO = 10 ml

DISOLVENTE (THF) = 20 ml

TEMPERATURA = $-30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Copolimerización Moles de catalizador Muestra Tiempo % Conver

4 AB-THF-CNNa	$2,31 \times 10^{-2}$	1 ^a	611511	38,98
	49	2 ^a	121	60,12
	"	3 ^a	181	84,92
5 AB-THF-CNNa	$1,54 \times 10^{-2}$	1 ^a	61	21,61
"	49	2 ^a	101	36,78
"	"	3 ^a	141	55,36
9 AB-THF-CNNa	$0,77 \times 10^{-2}$	1 ^a	11	3,24
"	49	2 ^a	21	6,51
"	"	3 ^a	121	35,36
"	"	4 ^a	161	43,45

T A B L A X X I V
=====

COPOLIMERIZACION ACROLEINA-BENZALDEHIDO

ACROLEINA = 5ml.

BENZALDEHIDO = 5ml.

DISOLVENTE(THF) = 10

TEMPERATURA = $\pm 30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Copolimerización Moles de catalizador Muestra Tiempo % Conver				
=====				
2 AB-THF-CNNa	$3,8 \times 10^{-3}$	1ª	51'0	0,26
	49			
"	"	2ª	1h28'	0,36
"	"	3ª	4h32'	0,42
"	"	4ª	17h08'	0,69
3 AB-THF-CNNa	$11,55 \times 10^{-3}$	1ª	1'	35,62
	49			
"	"	2ª	4'20"	50,59
"	"	3ª	14'20"	73,94
"	"	4ª	44'45"	80,99

=====

Tiempo de reacción

Como ya hemos indicado, el empleo de catalizadores catiónicos y aniónicos en el proceso que nos ocupa, capacitan a la acroleína en principio, a copolimerizar tanto a través del doble enlace vinílico como a través del doble enlace carbonílico. Sólo el tipo de catalizador y la temperatura, como anteriormente hemos dicho, condicionan la entrada de la acroleína en el copolímero selectivamente por uno de sus dos grupos funcionales.

Aunque esta selectividad a copolimerizar a través del grupo carbonilo a bajas temperaturas es elevada, hay que tener en cuenta que a medida que avanza el proceso de copolimerización, aumentará el porcentaje de dobles enlaces vinílicos con relación al número total de enlaces polimerizables (vinílicos más aldehídicos), con lo que la posibilidad de activación de los dobles enlaces vinílicos libres incorporados al copolímero, traerá como consecuencia un incremento en el peso molecular de los productos obtenidos.

En efecto, en la figura 29 (tabla XVIII) vemos como a medida que aumenta la formación de copolímero, va aumentando el peso molecular, siendo de destacar como a partir del 60 al 70 % de conversión este incremento del peso molecular es aún más acentuado, debi

sos moleculares

000

Copolimero Acroleina-Benzaldehido

Relación Molar acroleina/benzaldehido=1,56

Temperatura -30°C

000

000

000

1000

10

30

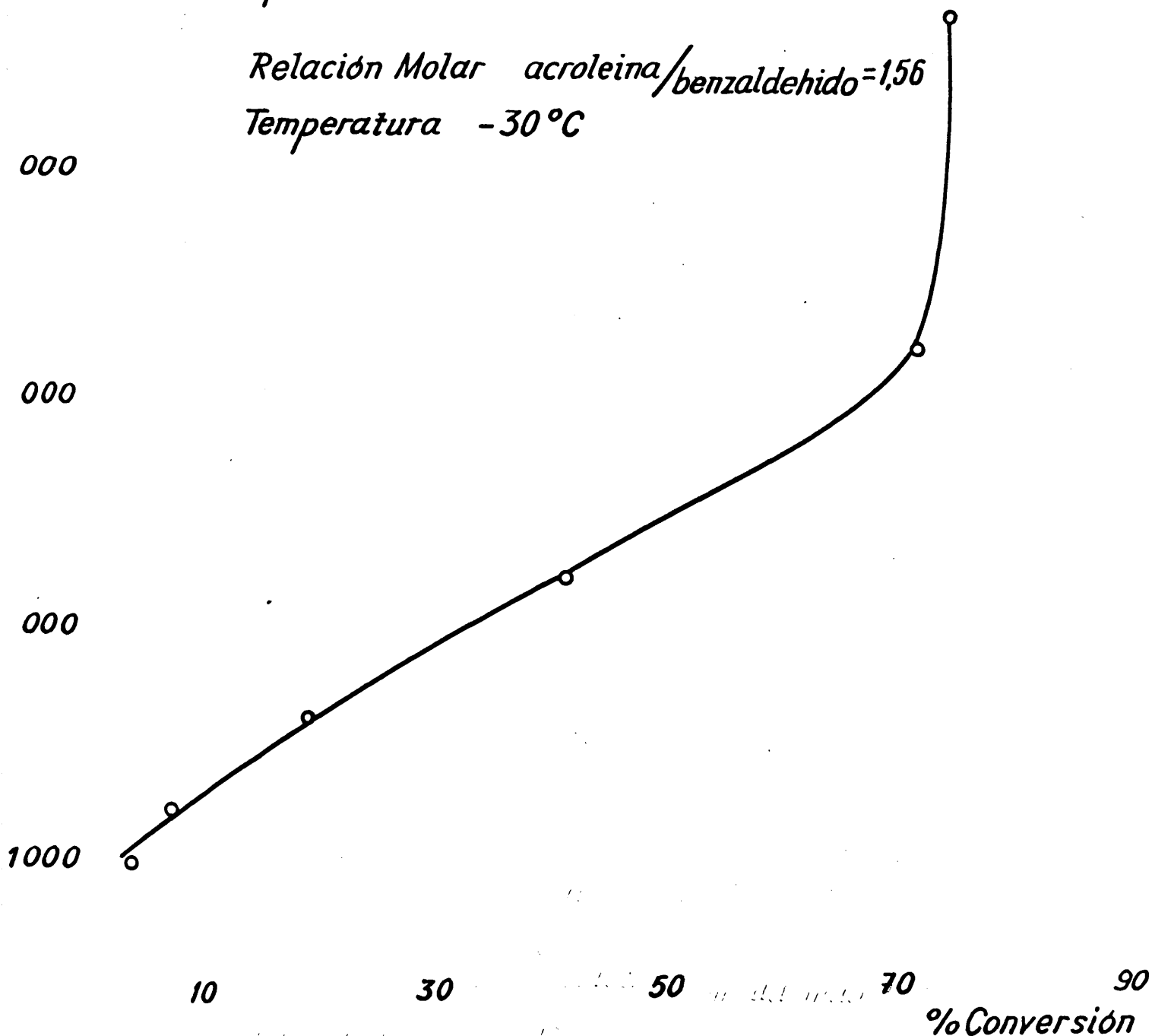
50

70

90

% Conversión

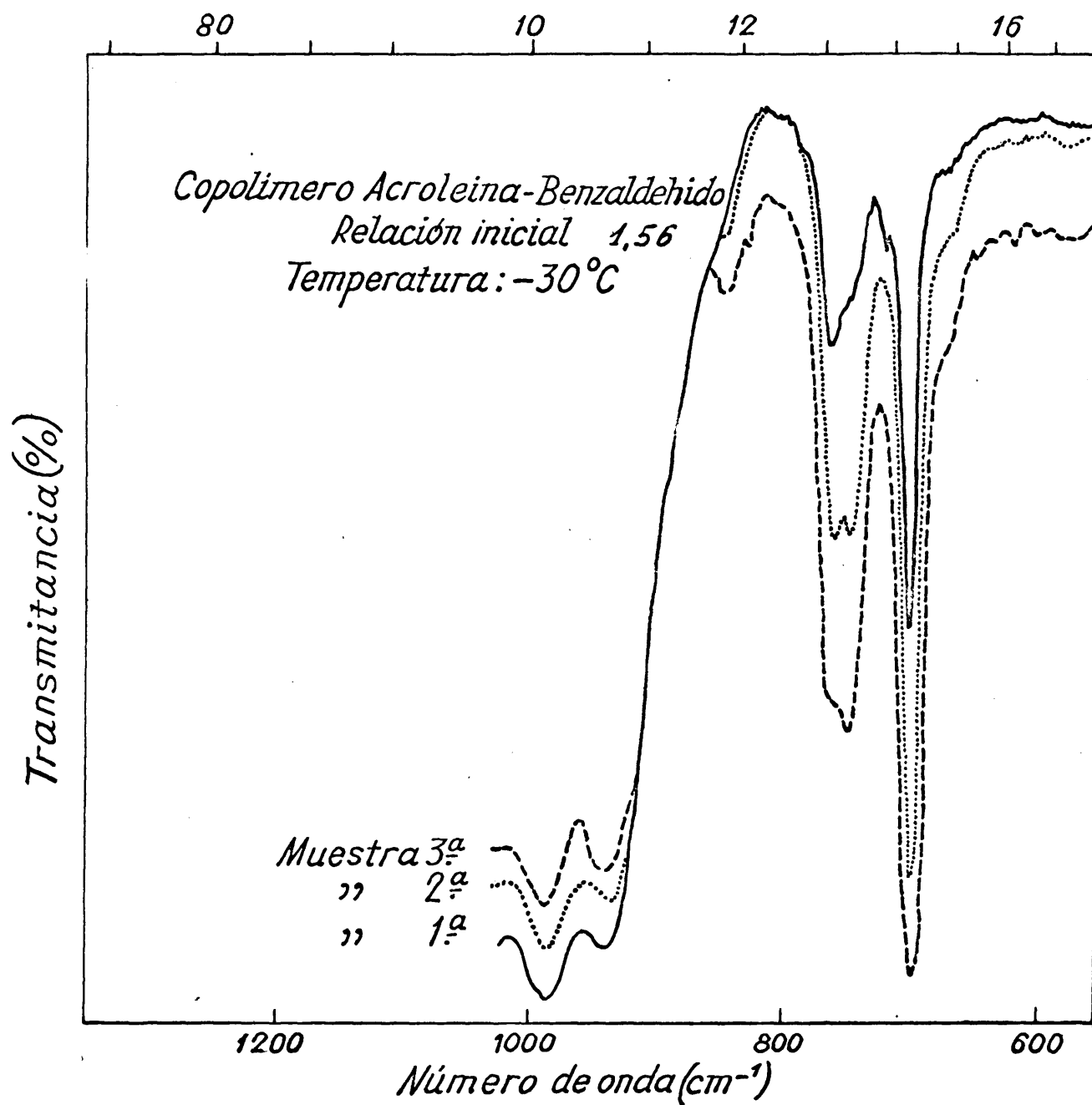
FIGURA 29



do sin duda a que fundamentalmente la activación de los dobles enlaces vinílicos además de ser mayor, darán lugar en su mayoría a uniones intercadenas, llegándose a la gelificación total de la reacción cuando se sobrepasa el 90 % de conversión.

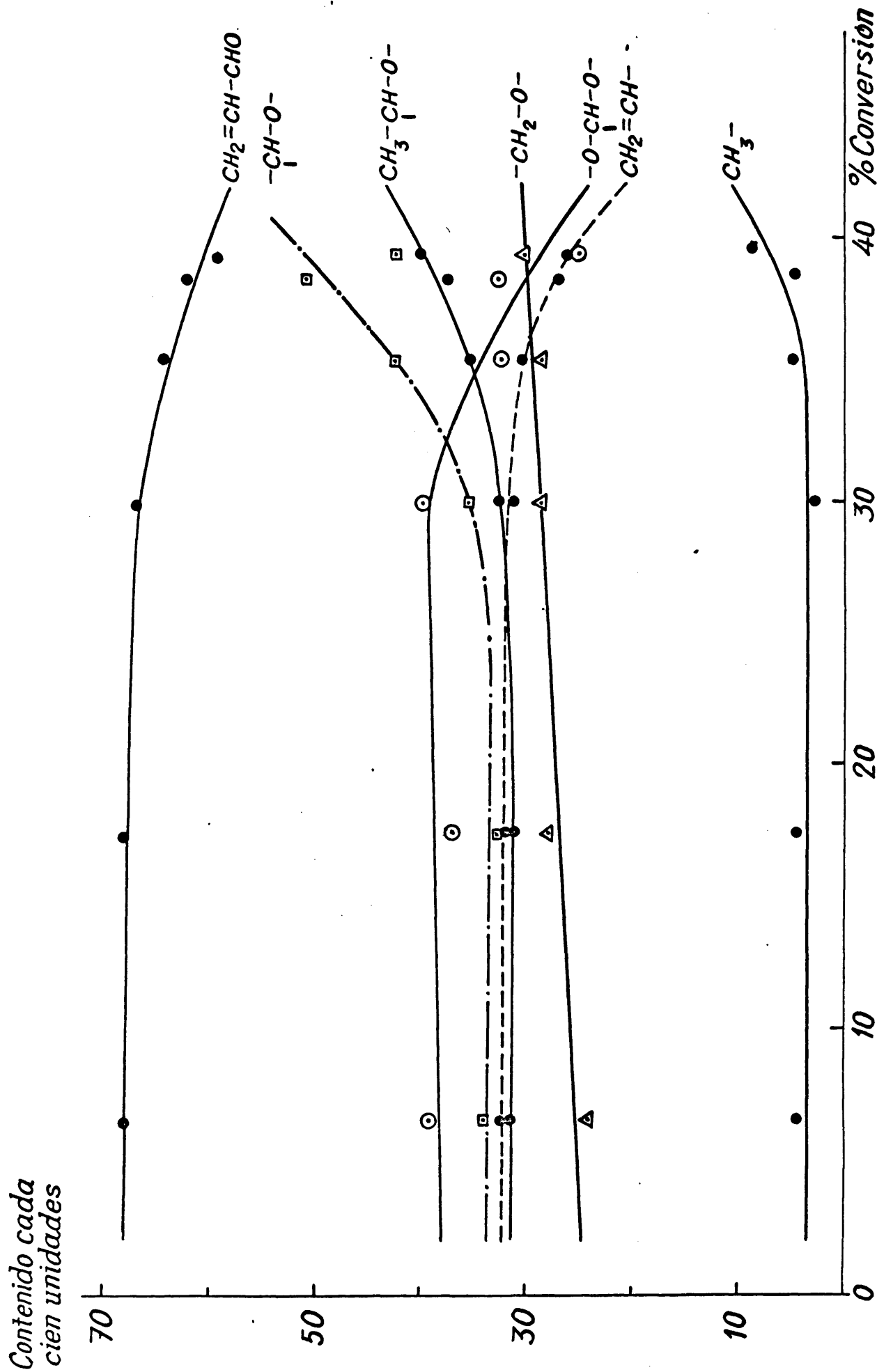
Por otro lado, es asimismo observada una variación en la composición del copolímero a medida que transcurre la reacción. Así, en la siguiente figura (30) es observable un aumento en la absorción de las bandas que aparecen a 705 cm^{-1} y $750-770\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones fuera del plano del grupo aromático monosustituido del benzaldehído; índice de un mayor contenido del mismo en el copolímero. Así mismo, los espectros de resonancia magnética nuclear, nos permite establecer la composición estructural de los copolímeros obtenidos a distintas conversiones, y que resumimos en las figuras 31 y 32. En dichas figuras vemos como decrece el número de dobles enlaces vinílicos al llegar a conversiones del 40 % para el acetaldehído, y del 60-70 % para el benzaldehído, disminución que justifica plenamente el aumento observado en el peso molecular de los copolímeros al llegar a estas conversiones (figura 29).

El hecho de que el contenido en acetaldehído δ - benzaldehído aumente a medida que avanza el grado de conversión, es perfectamente explicable teniendo



MUESTRA	CONVERSION
1	21,61
2	36,78
3	55,36

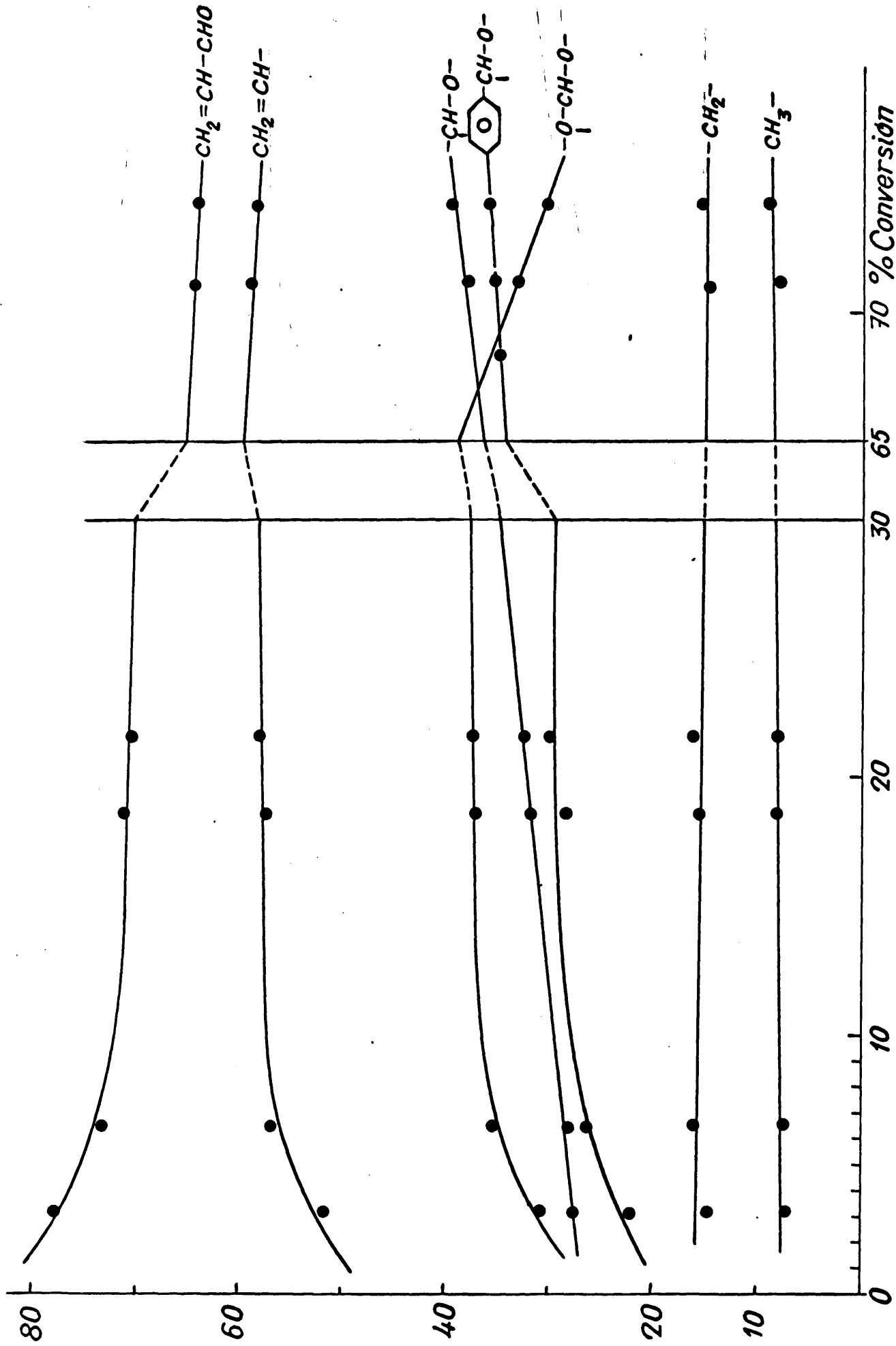
FIGURA 30



Variación estructural del copolímero Acroleína-Acetaldehído

FIGURA 31

on en o ca a
cien unidades



Variación estructural del copolímero Acroleína-Benzaldehído

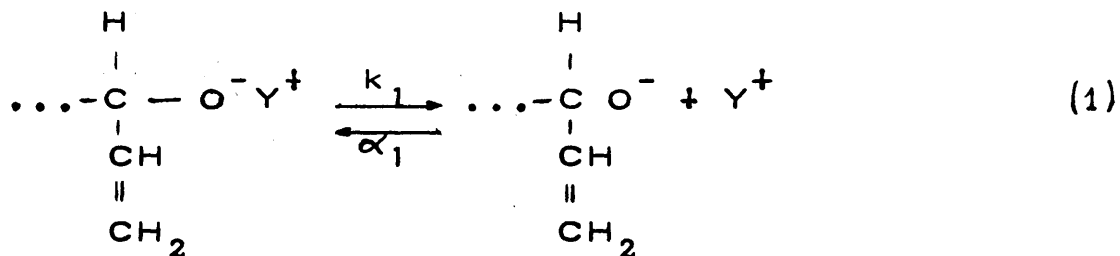
FIGURA 32

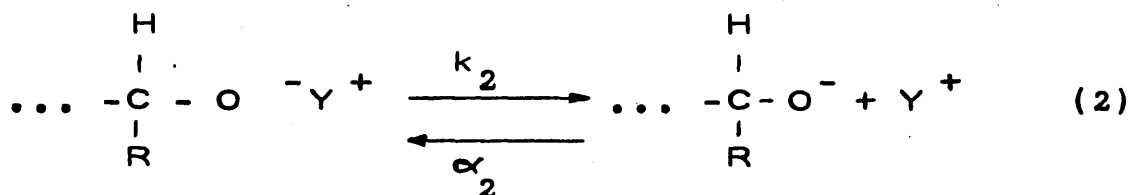
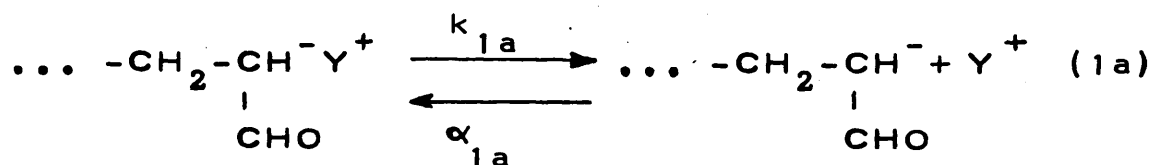
en cuenta que debido a la mayor actividad de la acroleína, ésta tiende a "entrar" en el copolímero más rápidamente que el otro comonomero con lo cual el contenido de acroleína en la mezcla de monómero sin reaccionar vá disminuyendo apreciablemente con el tiempo, a la vez que vá aumentando la concentración del otro monómero y como anteriormente hemos visto (influencia de la concentración de monómero), la composición del copolímero formado es directamente proporcional a las concentraciones de los monómeros sin reaccionar.

RELACIONES DE REACTIVIDAD

Como anteriormente expusimos en la parte A, el tratamiento clásico que conduce al cálculo de las relaciones de reactividad en un sistema de copolimerización, presenta serias limitaciones para su aplicación a sistemas aniónicos. Estas limitaciones se ven aún incrementadas, teniendo en cuenta el sistema aniónico por nosotros estudiado.

El estudio clásico de la copolimerización radical implica solamente dos tipos de polímeros en crecimiento, uno que termina en el radical $\sim M_1$ y el otro por el radical $\sim M_2$. Los dos monómeros M_1 y M_2 estarán en competencia para reaccionar con las dos especies en crecimiento. Esta "competen - cia" determinará la composición del producto resul - tante, expresada por medio de las relaciones de - reactividad. Sin embargo, el sistema por nosotros estudiado no implica solamente dos únicas especies en crecimiento, sino que en principio, hay que te - ner en cuenta la existencia de iones libres y pares iónicos como posibles especies activas en crecimiento, que serían:

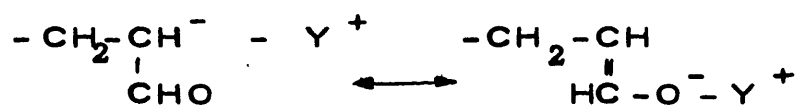




Aún suponiendo que una de las formas sea activa y la otra inactiva, bien los pares iónicos o bien los iones libres, tendríamos tres especies en crecimiento, a la vez que la concentración de las especies activas, y por lo tanto, de la velocidad de polimerización dependería, de las constantes de disociación de los respectivos equilibrios. No obstante, los procesos de asociación y disociación son mucho más rápidos que los de polimerización, por lo cual podemos considerar las concentraciones de las tres especies activas como constantes en el estado estacionario.

Al ser tres las especies en crecimiento, la reacción queda descrita por las nueve constantes de velocidad expresadas en el esquema de copolimerización anteriormente expuesto (página 122 a 124).

Ahora bien, como experimentalmente hemos comprobado, al ser los pares iónicos del tipo (1a) estables por resonancia según:



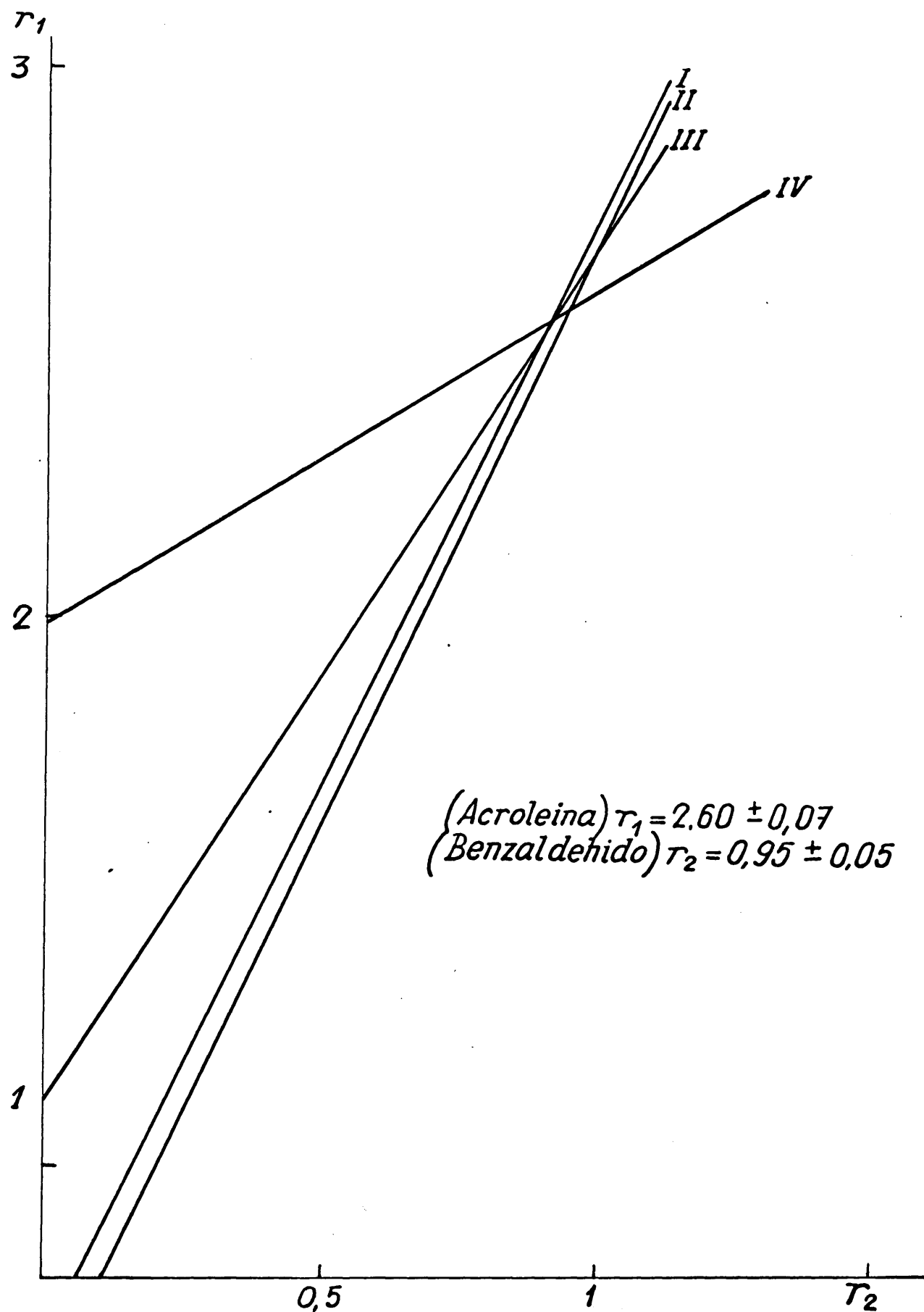
son ricos en energía, por lo tanto, a bajas temperaturas reaccionan en una extensión mínima, tanto con los enlaces del tipo $C = O$ como con los del tipo $C = C$.

Es decir, llevando el proceso a bajas temperaturas, y suponiendo que la selectividad sea total, tendremos dos únicas especies en crecimiento(1) y (2), con lo cual la composición del polímero vendrá de nuevo determinada por las dos relaciones de reactividad r_1 y r_2 , considerando se alcanza el estado estacionario.

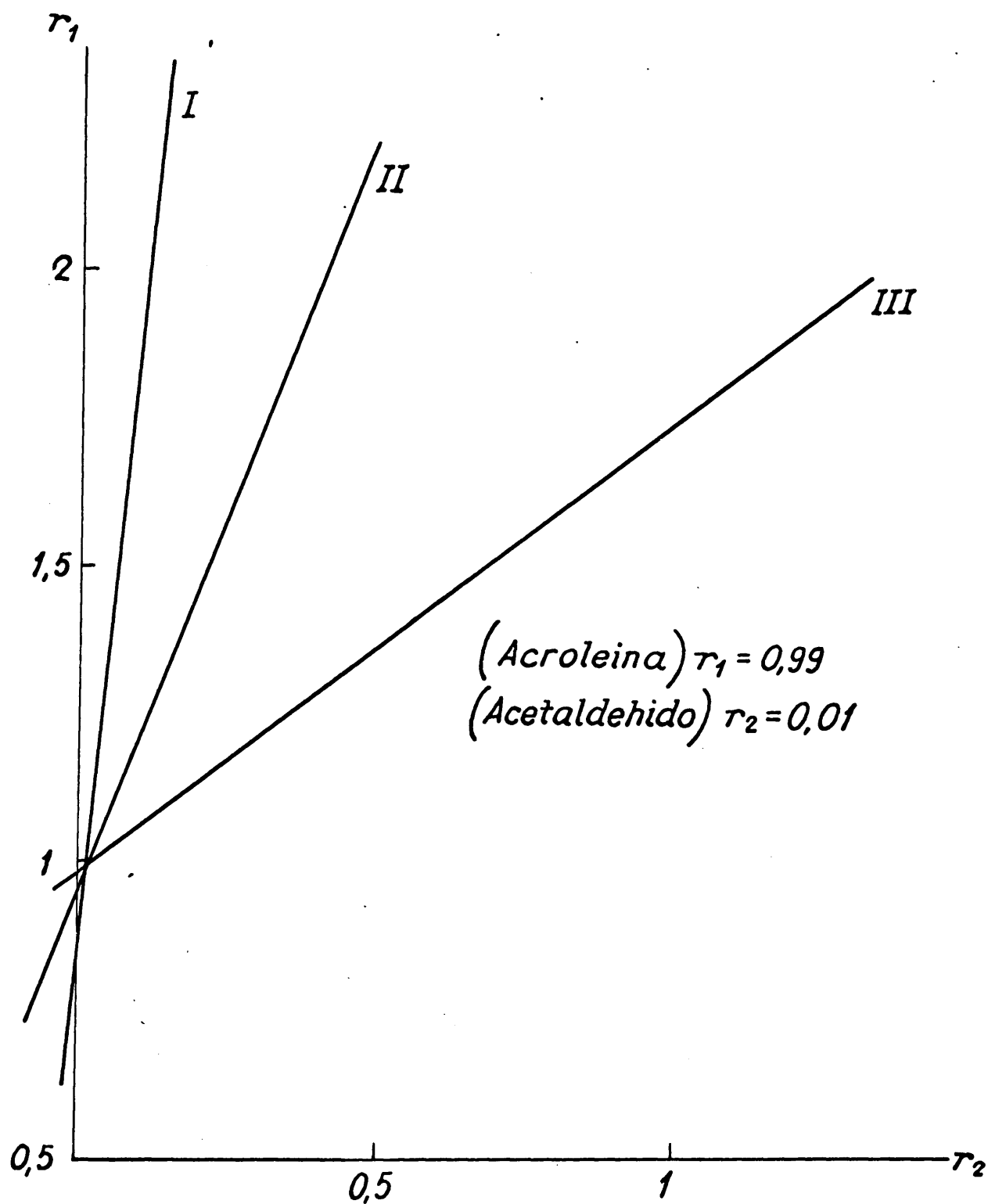
Para el cálculo de r_1 y r_2 se ha seguido el método clásico de Fineman y Ross (figuras 33 y 34; tablas XXV y XXVI), siendo los valores hallados para los pares acroleína-acetaldehído y acroleína-benzaldehído, los siguientes:

PAR . .	r_1	r_2
ACROLEINA(M_1)-BENZALDEHIDO (M_2)	2,60±0,07 0,95±0,05
ACROLEINA(M_1)-ACETALDEHIDO (M_2)	0,99 0,01

A partir de la ecuación del copolímero, convenientemente transformada, utilizando las fracciones molares en vez de las concentraciones molares, lle-



*Relaciones de reactividad del
par Acroleina-Benzaldehido*



*Relaciones de reactividad del
par Acroleina-Acetaldehido*

FIGURA 34

T A B L A XXV

=====

COPOLIMERIZACION ACROLEINA (M₁)-BENZALDEHIDO(M₂) a -30°C

Copolimerización	%Conver	Relación molar M ₁ /M ₂ en la mez cla de monómero	Composición del copolí- mero d M ₁ dM ₂	Ecuaciones de reactividad
=====				
10 AB-THF-CNNa	6,45	0,61	0,59 0,41	r ₁ =0,68±3,41r ₂
10 AB-THF-CNNa	8,06	0,61	0,58 0,42	r ₁ =0,59±3,27r ₂
9 AB-THF-CNNa	6,51	1,56	0,73 0,27	r ₁ =1,12±1,56r ₂
20 AB-THF-CNNa	9,06	2,5	0,80 0,20	r ₁ =1,95±0,64r ₂

=====

=====

COPOLIMERIZACION ACROLEINA (M_1)-ACETALDEHIDO (M_2) a -30°C

Copolimerización	%Conver	Relación molar M_1/M_2 mezcla - de monómeros	Composición del copolímero d M_1 d M_2	Ecuaciones de reactividad
=====				
VI AA-THF-CNNa	10,78	0,36	0,5698 0,4302	$r_1=0,89 \pm 10,12$ r_2
II' AA-THF-CNNa	2,19	0,84	0,6443 0,3557	$r_1=0,96 \pm 2,57$ r_2
IX' AA-THF-CNNa	6,01	1,97	0,7494 0,2546	$r_1=0,98 \pm 0,76$ r_2

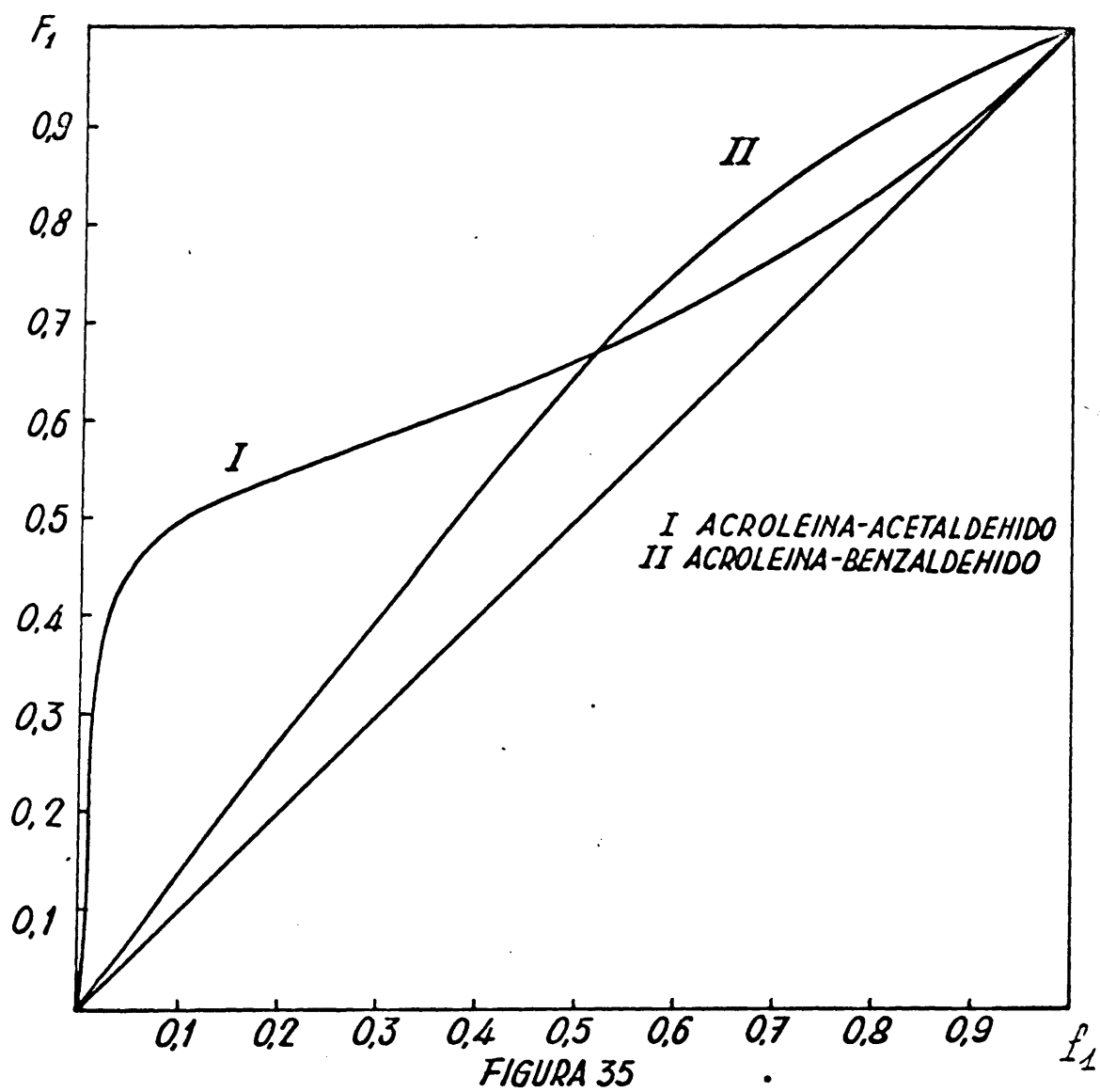
=====

gamos a una expresión de la forma :

$$F_1 = \frac{1 + r_1 \cdot f_1/f_2}{2 + r_1 \cdot f_1/f_2 + r_2 \cdot f_2/f_1}$$

en dónde f_1 es la fracción molar del monómero M_1 - en el incremento de copolímero en un tiempo dado, y f_1 la fracción molar de dicho monómero en la mezcla de monómeros. Es decir, una vez conocidas las relaciones de reactividad r_1 y r_2 , por medio de la ecuación anterior, podemos conocer la composición de incremento de polímero formado a una composición de la mezcla de monómeros. El polímero obtenido a un tiempo dado, al cual le corresponde una conversión determinada de los monómeros, se compondrá de la suma de pequeños incrementos de polímeros que se diferencian progresivamente en sus fracciones molares F_1 .

La aplicación de la ecuación anterior, partiendo de los valores hallados para r_1 y r_2 , nos da la composición instantánea del copolímero en función de la mezcla de monómeros, valores representados - en la figura 35.



PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

Puesto que las copolimerizaciones realizadas transcurren bajo un mecanismo iónico, ha sido imprescindible por un lado, el empleo de todo los constituyentes de las mismas en un alto grado de pureza, con objeto de que las reacciones deseadas tengan lugar y que los resultados obtenidos sean reproducibles. Por otro lado, las condiciones bajo las cuales han de transcurrir las copolimerizaciones realizadas, han sido cuidadosamente fijadas y serán descritas a continuación de los métodos de purificación de los materiales empleados en el proceso de copolimerización que nos ocupa.

MONOMEROS

Acroleína. - Se utilizó acroleína técnica, procedente de la firma Fluka A. G. Para su purificación, se lava la acroleína en un embudo de bromo con el doble de su volumen de una disolución acuosa saturada de cloruro sódico. La fase acuosa es separada y eliminada, repitiéndose el tratamiento tres veces con objeto de eliminar el metanol y otros compuestos polares existentes. La acroleína así lavada es secada sobre cloruro cálcico. Al cabo de doce horas, se separa el cloruro cálcico y se le añade a la acroleína el 5 % de su volumen de éter sulfúrico anhidro. Se rectifica la mezcla en una co -

lumna rellena con anillos Fenske de 30 centímetros de altura por 12 milímetros de diámetro y provista de camisa de vacío (ver esquema, figura 36, columna A). Se separa como primera fracción el azeótropo éter-agua (34, 2°C), seguidamente el azeótropo éter-acroleína (34, 3°C) y por último, la acroleína prácticamente pura (51-51, 5°C), que se recoge sobre un matraz que contiene hidroquinona (0,2-0,4 %). La rectificación y todas las operaciones a realizar posteriormente se llevaron a cabo bajo nitrógeno purísimo. Esta acroleína rectificada y que ha sido recogida sobre el inhibidor, es almacenada a -10°C y el matraz es guardado en un recipiente de color negro que impida el paso de la luz, eliminando así toda posibilidad de autopolimerización.

Antes de la copolimerización la acroleína es nuevamente rectificada con objeto de eliminar inhibidor. Se ha comprobado, por cromatografía de gases, que la acroleína así purificada se encontraba libre completamente del agua y otras impurezas que contiene la acroleína técnica, (99,15 % de acroleína, 0,80 % de éter sulfúrico).

Estireno. - El estireno utilizado era sometido así mismo a tres lavados previos con sosa al 20%, en la relación de cien volúmenes de monómero por veinticinco de sosa al 20%. A continuación se lava con agua destilada varias veces hasta neutralidad, secándose durante doce horas sobre cloruro cálcico.

El monómero, una vez filtrado, se destila a vacío, teniendo la precaución de no engrasar las juntas esmeriladas. Se recoge la fracción intermedia - (41°C, a 18 mm de Hg) sobre hidruro cálcico, almacenándose a -10°C.

Antes de ser utilizado en las reacciones de copolimerización, el estireno era nuevamente destilado a vacío con ligero borboteo de nitrógeno purísimo.

Acrilonitrilo .- Este monómero nos fue suministrado por la casa Merck como "puro", con un 1 % de impurezas detectables.

Fué sometido a destilación fraccionada con eliminación de cabezas y colas. Antes de su uso era rectificado en una columna rellena de anillos Fenske de 30 cm. de altura por 20 mm. de diámetro y provista de camisas de vacío. Así mismo esta rectificación se realizó bajo nitrógeno purísimo y a presión atmosférica.

Metacrilato de metilo .- Este monómero era purificado de manera similar al estireno: tres lavados con una disolución de hidróxido potásico al 10 %, seguidos de otros tres lavados con agua destilada. Después del tercer lavado con agua la fase acuosa era neutra. El metacrilato de metilo libre del inhibidor era secado con sulfato sódico anhidro, y an

tes de su uso era sometido a una destilación fraccionada bajo nitrógeno puro y a presión atmosférica, utilizando a tal fin una columna Vigreux - de veinticinco centímetros de altura y uno de diámetro (Ver esquema, columna B, figura 36).

Oxidos de estireno y propileno. - Ambos monómeros, suministrados por la firma Fluka A.G. como reactivo y purísimo, fueron sometidos al mismo tratamiento de purificación; después de mantenerlos a reflujo sobre hidruro cálcico, se destilan dos veces consecutivas bajo nitrógeno purísimo.

Acetaldehído. - Para la obtención de este monómero hemos partido de paraldehído purísimo de la casa Schuchardt-München. Sobre un matraz conteniendo paraldehído se deja gotear sulfúrico fumante al mismo tiempo que se agita el contenido del matraz vigorosamente.

A continuación se eleva la temperatura del matraz lentamente, destilando del mismo matraz el acetaldehído formado, recogiendo el destilado sobre un matraz previamente enfriado. El acetaldehído así obtenido se mantiene en agitación con bicarbonato sódico durante media hora; se seca con sulfato cálcico anhidro y destila fraccionadamente en una columna rellena de anillos Rasching. La fracción intermedia (20°C) se recoge sobre hidroquinona y se almacena a 0°C, siendo nuevamente recti -

ficada antes de su uso, bajo una corriente de nitrógeno.

Benzaldehído. - Previamente es lavado con una solución acuosa de carbonato sódico al 10% y con agua destilada, secándose a continuación con cloruro cálcico. Se destila bajo nitrógeno y a presión reducida, recogiendo la fracción intermedia (62°C a 10 mm. de Hg). La destilación era repetida nuevamente antes de su inmediata utilización.

DISOLVENTES

Los disolventes empleados son de dos tipos: polares y no polares, habiendo sido purificados de la siguiente manera:

los disolventes polares comerciales, tales como tetrahidrofurano, dioxano, etc., fueron calentados a reflujo durante varias horas con sodio metálico troceado. A continuación se le añade ortoterfenilo y sodio en dispersión de parafina; al cabo de un rato y agitando de vez en cuando, comienza a aparecer una coloración verde, lo cual nos indica que se ha formado el sistema (ortoterfenilo)Na⁺. Este complejo se forma cuando todas las impurezas del tipo hidrógenos activos, oxígeno, etc. han desaparecido. El disolvente se mantiene en estas condiciones hasta el momento de usarlo, en el que se destila bajo nitrógeno purísimo en co-

luma rellena con anillos Fenske de treinta centímetros de altura por diez milímetros de diámetro y provista de camisa de vacío. Aquellos disolventes polares que ya nos han sido suministrados con un alto grado de pureza, el tratamiento antes descrito ha sido resumido; este es el caso de la acetona suministrada por la casa Erba con solamente un 0,3 % de agua como única impureza, utilizando en este caso carbonato potásico anhidro como agente desecante, seguido de rectificación bajo nitrógeno. Así mismo, la N-N' dimetilformamida utilizada se mantuvo a reflujo sobre pentóxido de fósforo durante seis horas, destilándose a presión reducida y almacenándose en un frasco de color topacio.

Para los disolventes comerciales del tipo no polar, tales como benceno, tolueno, etc. se siguió el procedimiento siguiente: se le añade sulfúrico en la relación 1/6 en volumen, manteniéndose una buena agitación durante una hora. Este tratamiento fue repetido tres veces, lavándose a continuación el disolvente previamente decantado, con una solución acuosa de carbonato sódico, y por último con agua destilada. A los disolventes así tratados, se les añade cloruro cálcico, permaneciendo en estas condiciones al menos durante 24 horas. Por último se rectifica, recogiendo-

se unicamente la fracción central con objeto de garantizar así la pureza de los mismos. Los disolventes así tratados se guardan en frascos con sodio hilado.

CATALIZADORES

Sodio y litio. - Estos dos metales, procedentes de la firma Fluka A.G. empleados como catalizadores, nos fueron suministrados en forma de dispersión en parafina al 50 % y 35 % respectivamente y con tamaño de partícula de aproximadamente 10μ para el sodio y de $50-80\mu$ para el litio.

Estas dispersiones de sodio ó litio, fueron usadas sin otro tratamiento previo pesándose en atmósfera seca y dispersándose en el medio de reacción antes de la adición de los monómeros.

Piperidina. - Nos fue suministrada por la casa - Doesder. Inicialmente fue tratada con dispersión de sodio, siendo calentada a reflujo durante dos horas. Se destiló, recogiendo la fracción intermedia sobre pequeños trozos de sodio metálico. Al cabo de dos días, la piperidina así tratada, era rectificada en una columna Vigreux de 28 cm. de altura y uno de diámetro. Con la técnica seguida se separa por completo el agua, así como otras impurezas según se comprobó por cromatografía de gases. Se realizaron cromatografías con muestras obtenidas en distintas operaciones

nes, observándose en todas ellas la ausencia total de agua.

Cianuro sódico. - Inicialmente, es secado a vacío sobre pentóxido de fósforo. Las disoluciones preparadas en dimetilformamida fresca (0,19 gr. en 25 ml), son diluídas hasta la concentración deseada, renovándose las mismas cada cinco días.

ENSAYOS DE COPOLIMERIZACION

Los ensayos de copolimerización se han llevado a cabo normalmente utilizando dos sistemas de aparatos, cuyos esquemas aparecen en las figuras 36 y 37. En el primer sistema, han sido utilizados reactores de vidrio de 250 c.c. de capacidad, provistos de cinco bocas esmeriladas las cuales se utilizan para entrada y salida de nitrógeno, adición de componentes y boca con tapón de caucho para la toma de muestras y adición de catalizador, empleándose a este fin una aguja hipodérmica larga, unida a su correspondiente jeringuilla. Este sistema va provisto de agitación magnética.

Las copolimerizaciones son llevadas a cabo en una vitrina, habiéndose normalizado los pasos a seguir en todo el proceso para lograr una buena reproductibilidad de datos.

La manera de operar fue la siguiente: previamente son rectificadas los monómeros en las columnas "A y B" después de los tratamientos indicados anteriormente.

Al iniciar cada operación, inundamos el sistema durante cinco minutos de una corriente energética de nitrógeno purísimo para eliminar de esta manera las trazas de aire que pudieran existir en el interior del mismo. El caudal de nitrógeno

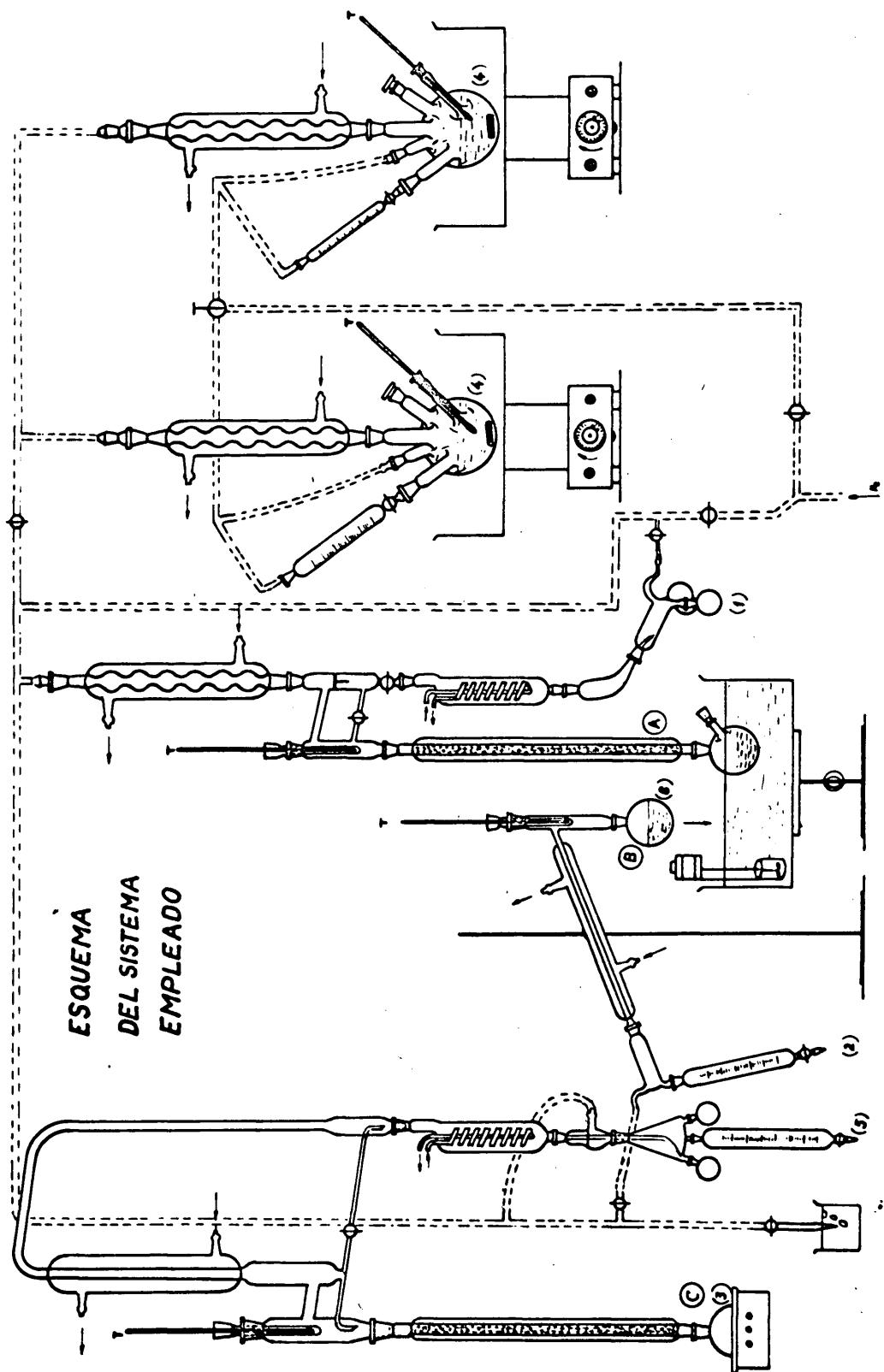


FIGURA 36

se regula por medio de un borboteador consistente en mantener introducido el extremo del conducto de salida de nitrógeno en un matraz que contiene glicerina, observándose así la mayor ó menor cantidad de burbujas formadas. Una vez hecho esto, y siempre manteniendo un borboteo de nitrógeno lento pero continuo, se destila el disolvente que ha sido previamente tratado en la columna "C". La fracción intermedia es recogida sobre el embudo graduado "5". Esta cantidad de disolvente destilado, es llevada a uno de los reactores y colocada en la posición que indica el esquema, realizándose el vertido del disolvente siempre bajo corriente de nitrógeno.

En el caso de ser utilizados como catalizadores sodio ó litio en dispersión, la cantidad de catalizador que va a ser utilizada y que ha sido previamente pesada en atmósfera seca, es añadida sobre el disolvente, introduciéndola por una de las bocas, operando de tal modo, que el nitrógeno salga por la boca que nosotros abrimos, mientras introducimos el catalizador para evitar que entre el aire. Hecho esto se mantiene el sistema durante una hora en aplicación, hasta lograr una dispersión total del catalizador en el disolvente. En caso necesario la temperatura se eleva ligeramente con objeto de que la dispersión del catalizador en el disolvente sea total.

Mientras se realiza esta operación los monómeros son rectificados y recogidos sobre embudos graduados, procediéndose de idéntica forma a como se hizo con el disolvente; comprobadas las condiciones de reacción (componentes, temperatura, etc), se inicia la caída del monómero, goteando lentamente y con buena agitación para evitar puntos con gran concentración de monómeros. A partir del momento en que cae la última gota del mismo se empiezan a contar tiempos a efectos de calcular cualquier relación cinética, siendo realizado el muestreo en la forma anteriormente indicada.

En el segundo sistema, se dispone de una línea de alto vacío, consistente como muestra el esquema de la figura 37, en una bomba rotatoria de vacío, colocada en serie por una bomba difusora de mercurio, estando protegidos todo el sistema por dos trampas refrigeradas con aire líquido (T-1, T-2).

Vá provisto todo el sistema de un juego de llaves de vacío y bocas esmeriladas que posibilita la operatoria. Para controlar el vacío existente en el sistema, es utilizado un indicador de alta frecuencia, diseñado para localizar las fugas existentes en el sistema de vidrio, así como indicador

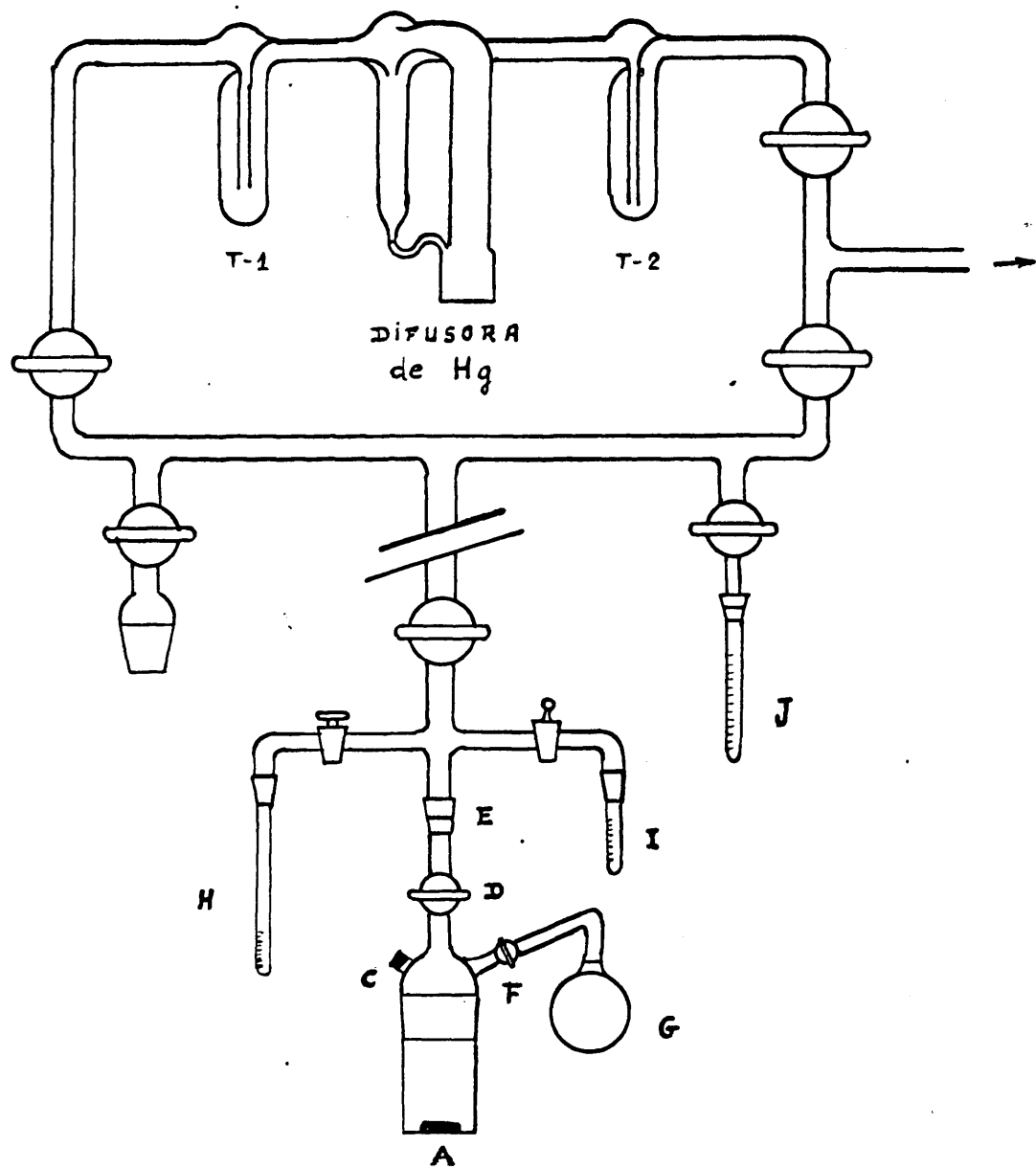


FIGURA 37

de la presión existente por la forma de la descarga que se establece en su interior. El color y el flujo de la descarga varía con el tipo de gas ó vapor presente en el interior y toma las siguientes características:

- hasta 10 mm. de Hg: pequeñas descargas que van disminuyendo hacia descargas globulares según se reduce la presión.
- 0,1 mm. de Hg : luminiscencia roja ó violeta.
- de 0,1 a 0,01 mm. de Hg: luminiscencia verdosa sobre la pared de vidrio opuesta al electrodo y fluorescencia rosa ó violeta.
- de 0,01 a 0,001 mm. de Hg: luminiscencia rosa pálido, cada vez más tenue. La luminiscencia se extingue a 10^{-3} , observándose una débil fluorescencia ligeramente verdosa.

Se utilizaron unos reactores de tipo cilíndrico de 100 cm^3 de capacidad (ver esquema, figura 38), provisto de una boca "C" con tapón de caucho; dos llaves "D" y "F" ambas de vacío; una boca esmerilada "E" por la cual es unido el reactor a la línea de vacío. Asimismo lleva adicionado a la llave "F" un balón "G" de caucho, que ha sido previamente llenado con nitrógeno purísimo. En esta operación se puso un especial cuidado con objeto de eliminar todo el aire que pudiera contener el balón; se le extrajo éste previamente practicándole el vacío, llenándolo a continuación con nitrógeno purísimo y repitiendo varias veces es-

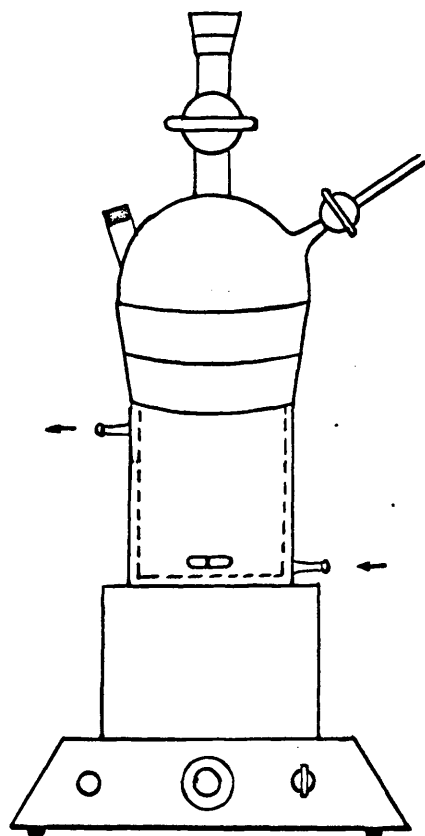


FIGURA 38

ta operación.

La manera de operar fue la siguiente: una vez purificado el disolvente, monómero y catalizador en la forma anteriormente descrita, - son llevados en unas pipetas graduadas ("HIJ") a la línea de alto vacío. Estos componentes - eran liberados de las trazas de aire que pudieran llevar ocluido, por medio de dos ciclos de - congelación en aire líquido y descongelación por medio de una mezcla de metanol-acetona, - aproximadamente a 10^{-4} mm. de Hg. Los componentes una vez desgasificados, eran destilados dentro del reactor de polimerización desde las respectivas pipetas. Una vez transbasadas las cantidades deseadas de cada componente, era cerrada la llave "D" y retirado el reactor de la línea de vacío. La llave "F" era abierta, rompiéndose así el vacío existente en el reactor - debido al nitrógeno purísimo contenido en el balón "G". El nitrógeno contenido en dicho balón "G" nos mantiene una atmósfera inerte, a la vez que crea una ligera sobrepresión en el reactor, que impide la posibilidad de entrada de aire en el mismo.

El reactor era colocado en un baño de temperatura constante, previamente seleccionada. Al cabo de unos diez minutos aproximadamente de haber introducido el reactor en el baño, y manteniendo siempre una agitación constante, es - añadido gota a gota por el tapón "C" el cata -

lizador, utilizando a tal fin una micropipeta - graduada, provista de aguja hipodérmica y embolo.

A partir del momento en que cae la última gota de catalizador, se comienza a contar tiempos, realizando el muestreo por la boca "C" provista de tapón de caucho, utilizando a este fin una aguja hipodérmica larga, unida a su correspondiente jeringuilla. Las muestras son pesadas antes de ser adecuadamente precipitadas, con objeto de eliminar así los errores que introduciríamos si considerásemos el volumen de la mezcla extraída, teniendo en cuenta que la densidad de la muestra de reacción varía a medida que progresa la copolimerización.

Para las copolimerizaciones realizadas por encima de 20°C, se ha utilizado un baño termostatizado provisto de un calentador-agitador, termómetro de contacto y relé electrónico, mientras que para las realizadas de 20°C a -30°C, se ha empleado un termostato Colora de baja temperatura. Ambos sistemas nos permiten un control exacto de la temperatura de trabajo ($\pm 0,05$ °C).

ENSAYOS ENCAMINADOS A LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS

=====

DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES

La medida de los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos se ha llevado a cabo utilizando el método crioscópico de Beckman, el micrométodo de Rast, la osmometría de tensión de vapor y la viscosimetría.

Método crioscópico de Beckman. - Este método responde al descenso observado en el punto de fusión de un disolvente por disolución en el mismo de la sustancia a estudiar. El disolvente empleado fué benceno, y en el aparato utilizado con objeto de lograr una agitación homogénea y suave, se empleó un sistema de agitación magnética, haciendo uso de un electroimán que actúa a su vez a intervalos regulares y regulables. El agitador metálico, colocado dentro del tubo interior, es movido verticalmente.

Los datos que se dan en la tabla IX son valores medios de tres o más medidas.

Micrométodo de Rast. - Este método responde al descenso originado en el punto de fusión de un disolvente, en nuestro caso alcanfor, al ser disuel-

ta en el mismo la muestra a estudiar.

El aparato utilizado ha sido un Tottoli-Büchi y la manera de operar es la siguiente; previa - mente se disuelve la muestra del copolimero en estudio en el disolvente. Con este fin se utiliza un recipiente tubular de aproximadamente 2 mm. de diámetro, en el interior del cual se introducen de 0,2 a 0,3 mg. de sustancia. Para esto se utilizó un tubo auxiliar provisto de una varilla de extrusión. El recipiente se pesa antes y después de su llenado con una precisión de 0,0001 mg. Se introduce a continuación de la misma manera el disolvente (aproximadamente diez veces el peso de muestra) pesándose de nuevo exactamente.

Se suelda a continuación el tubo en su mitad y se estira para obtener una varilla fina de unos 40 mm. de largo. El tubo con la mezcla de muestra y disolvente se calienta hasta una temperatura superior en 1 a 2 grados centígrados al punto de fusión del disolvente puro. Se agita hasta que la disolución sea completa. Una vez en - fría la disolución, homogenizada nuevamente en un mortero de ágata, se determina su punto de fusión por el método habitual, determinándose simultáneamente en cada operación el punto de

fusión del disolvente puro.

Con objeto de obtener una mayor precisión en las medidas, se utilizó un termómetro Beckman, previamente graduado para el intervalo de temperaturas de trabajo.

Los resultados son calculados utilizando la expresión:

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot S}{L \cdot t}$$

M = peso molecular de la sustancia estudiada

K = disminución molecular del punto de fusión del disolvente

S = cantidad de sustancia pesada en Mg.

L = cantidad de disolvente pesado en Mg.

t = disminución del punto de fusión del disolvente.

Osmometría de tensión de vapor .- Ha sido utilizado un aparato Hitachi-Perkin Elmer modelo 115, consistente en dos cabezas de termistores colocados en una cámara termostatizada saturada de disolvente, y conectada a los dos brazos de un puente de Weastone. Sobre uno de los termistores se coloca una gota de disolvente, y sobre el otro una gota de la disolución de concentración conocida del polímero en el mismo disolvente.

Debido a la menor presión de vapor de la gota

de disolución, el vapor de disolvente tiende a condensarse sobre la misma, comunicándole su calor latente al condensarse, Como consecuencia de esta aportación calorífica, la temperatura de la gota de disolución aumenta, mientras que la temperatura de la gota de disolvente permanece invariable, aumentando por tanto la tensión de vapor de la disolución hasta alcanzar el equilibrio, en el cual los dos líquidos tienen la misma tensión de vapor.

El incremento de temperatura de la gota de disolución, es medido experimentalmente mediante la diferencia entre las resistencias de los dos termistores. La relación entre estas diferencias de temperatura y el peso molecular es deducida a partir de la ecuación de Clausius - Clapeyron y de las leyes de Raoult, llegándose a una expresión del tipo:

$$\frac{\Delta T}{c} = \frac{RT^2}{1. \rho} \cdot \frac{1}{Mn}$$

en donde c = concentración de la disolución

1 = calor latente de evaporación del disolvente

ρ = densidad

Mn = peso molecular de la muestra, promedio en número.

El disolvente utilizado ha sido benceno; la temperatura de trabajo 60°C. y como sustancia patrón de calibrado se ha utilizado el benzil.

Las muestras se han pesado con una exactitud de centésima de miligramos, preparando disoluciones iniciales del orden de 0,1 - 0,06 gr. en 25 ml. diluyendo sucesivamente a la mitad y a 1/3 de la inicial.

Viscosimetría. - Las viscosidades intrínsecas han sido determinadas en solución de nitrobencono, para concentraciones iniciales del orden de 10 gr. por litro con posteriores diluciones a la mitad y a 1/3 de la inicial. Las muestras pesadas al diezmiligramo, una vez disueltas en la cantidad de disolventes apropiados, son filtradas a través de una placa porosa de tamaño de poro muy fino. Los ensayos realizados se refieren a los copolímeros de acroleína-benzaldehído en tetrahidrofurano, empleando como catalizador cianuro sódico a -30 y -80°C .

Las medidas se realizaron en un viscosímetro del tipo Ubbelholde de nivel suspendido, con un capilar de 0,4 mm. de diámetro y una longitud de 12 cm. La temperatura de trabajo fué $25 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

La forma de operar ha sido la clásica en este tipo de ensayos, realizándose tres diluciones consecutivas para cada muestra, determinándose

la viscosidad intrínseca por extrapolación gráfica. Los valores experimentales obtenidos se dan en la tabla XXVIII junto con los valores del peso molecular determinado por osmometría de tensión de vapor.

Debido a la insolubilidad de los copolímeros obtenidos a -80°C . en los disolventes de uso convencional en la osmometría de tensión de vapor, el peso molecular de los mismos ha sido determinado a partir de la ecuación de W. Kuhn que nos relaciona la viscosidad intrínseca y el peso molecular:

$$[\eta] = K_m \cdot \overline{M}_n^{\alpha}$$

Si esta ecuación se pone en forma logarítmica y representamos $[\eta]$ frente a \overline{M}_n en un sistema doble logarítmico, obtendremos una recta a partir de la cual podremos conocer el peso molecular sin más que determinar la viscosidad intrínseca. Aunque los copolímeros obtenidos a diferentes temperaturas difieran algo estructuralmente, la aplicación de la ecuación viscosímetrica es factible para obtener una idea del orden de pesos moleculares.

ANÁLISIS TURBIDIMÉTRICO .

El aparato utilizado ha sido un absorciómetro fotoeléctrico Spenker - Hilger. Este aparato nos mide la luz transmitida por disoluciones muy diluí-

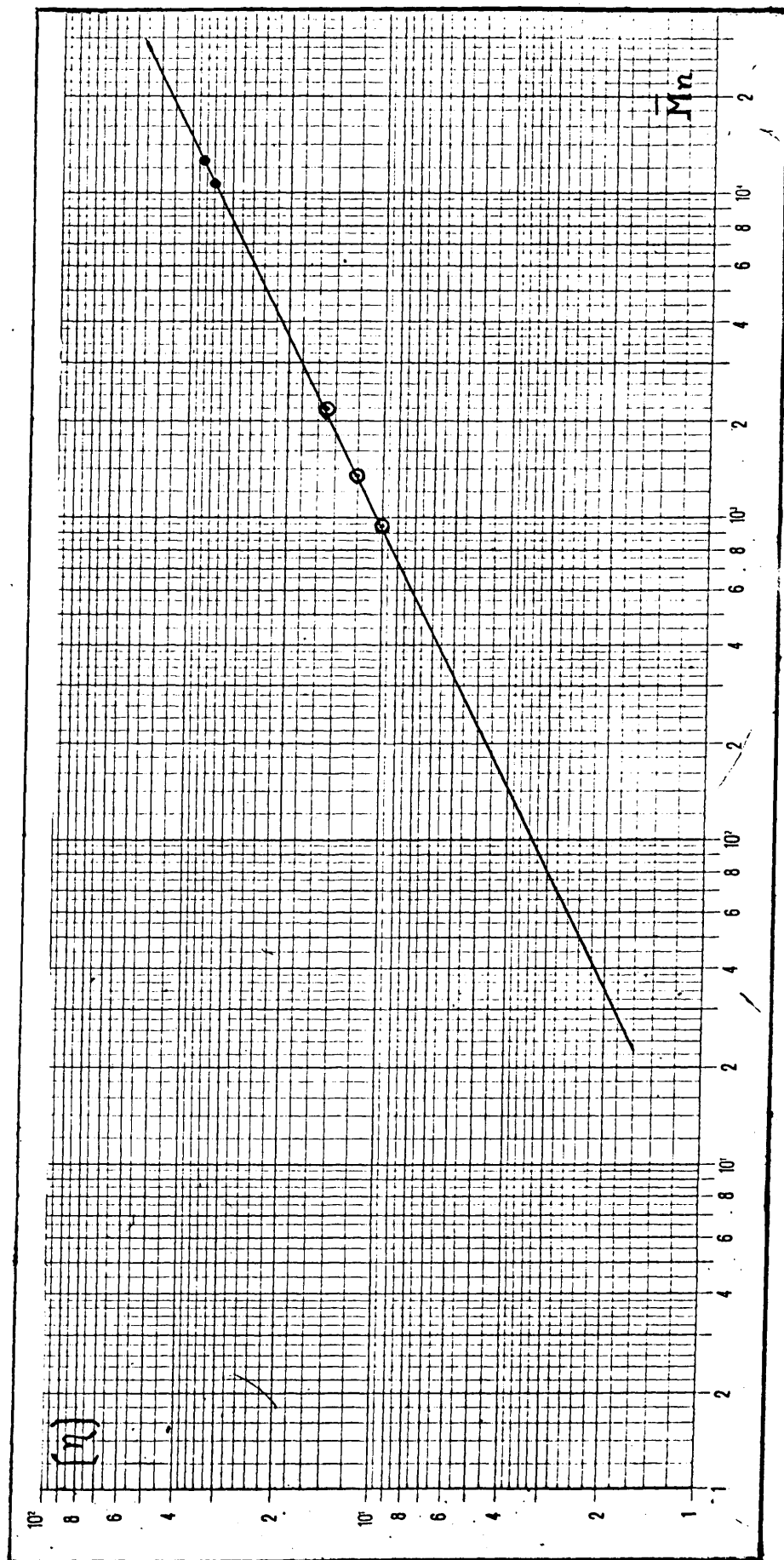


FIGURA 39

das de polímeros (al ser iluminadas), a la vez que se van añadiendo cantidades determinadas de precipitante. Este, en cada adición, se ha añadido lentamente a la vez que se agitaba cuidadosamente con el fin de conseguir una distribución homogénea de los líquidos disolvente y precipitante.

Las radiaciones luminosas emitidas por la fuente, están comprendidas entre 6.200-7.200 Å.

Tanto la disolución del copolímero como el precipitante, han sido filtrados antes de ser colocados en la célula de medida, a través de una placa filtrante Rawching núm. 3. Las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de infrarrojos de los diversos copolímeros obtenidos se han realizado empleando nujol como medio de dispersión, así como disoluciones de los mismos en cloroformo y tetracloruro de carbono, siendo en este caso utilizadas células de espesor tipo y las correspondientes células de compensación de espesor variable.

Cuando hemos utilizado el infrarrojo con fines cuantitativos, las muestras eran disgregadas en BrK, sometiendo la mezcla a vacío hasta lograr

por medio de la presión adecuada, una disco/transparente. Las cantidades utilizadas han sido: 1, 3 y 2 mg. de muestra en 300 y 200 mg. de BrK respectivamente.

Los espectrofotómetros utilizados han sido de la casa Perkin - Elmer, modelos infracord 125, el 257 y 457.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Para completar los estudios estructurales llevados a cabo, hemos hecho uso de la resonancia magnética nuclear, técnica que nos ha permitido fijar aspectos estructurales de gran interés en los copolímeros sintetizados.

Las muestras utilizadas han sido previamente purificadas por disolución y precipitaciones sucesivas, secándose finalmente a vacío. Se ha trabajado con disoluciones saturadas de copolímero en cloroformo deuterado.

El espectrógrafo utilizado fué también un Perkin - Elmer, modelo de 60 megaciclos.

CONCLUSIONES

La disponibilidad de acroleína como material petroquímico de bajo costo y sus posibilidades dentro del campo de la polimerización, han dado origen últimamente a importantes estudios sobre el particular y a la búsqueda de homo y copolímeros de interés técnico. Prácticamente, el mayor esfuerzo se ha realizado vía catálisis de tipo radical, donde el crecimiento ocurre cien por cien a través del grupo vinilo, existiendo en la actualidad polímeros comerciales de acroleína obtenidos por este procedimiento. Muy poco existe sobre homopolimerización aniónica de acroleína y nada sobre copolimerización. La homopolimerización aniónica de acroleína fue estudiada en nuestro Instituto, (los trabajos realizados dieron lugar a una tesis doctoral), observándose predominantemente un crecimiento de cadena a través del grupo carbonilo, y siendo la estructura del polímero acusadamente influenciada por el disolvente, catalizador y temperatura empleados.

Dada la tetrafuncionabilidad de la acroleína, el logro de copolímeros lineales permite la preparación de macromoléculas con grupos funcionales libres susceptibles de posteriores reacciones. El propósito fundamental del presente trabajo ha sido el estudio de la copolimerización aniónica de acroleína con diversos monómeros convencionales de ti-

po vinílico (parte A), epoxídicos (parte B) y carbonílicos (parte C), investigándose la viabilidad de dichos procesos de copolimerización y las características de los copolímeros formados en los casos en que dicha formación tiene lugar. El trabajo forma parte de un extenso programa de investigación que se encuentra en avanzado estado de realización, acerca del estudio de la transformación de acroleína y de sus derivados en compuestos macromoleculares (un organigrama resumen del citado programa se incluye en la Memoria, página 8).

A continuación se exponen las conclusiones a las que se ha llegado en el estudio objeto de la presente Memoria.

= Parte A =

- 1º .- Los intentos de copolimerización de acroleína con estireno y metacrilato de metilo, no dieron lugar en ningún caso a copolímero. Se utilizó una amplia gama de medios de reacción y catalizadores típicamente aniónicos. Se obtuvo en todos los casos homopoliacroleína.
- 2º .- Entre los sistemas catalíticos (aniónicos) ensayados, solo el sodio ó litio y la piperidina dieron lugar a copoli-acroleína-acriloni-

trilo. Los copolímeros formados son solubles en diversos disolventes, y van desde sólidos pulverulentos a semisólidos pegajosos según su contenido en acrilonitrilo; poseen dobles enlaces libres procedentes de la acroleína y se entrecruzan bajo la acción conjunta de la luz y el aire, dando lugar a materiales insolubles e infusibles.

3º .-La formación de copolímero tiene lugar empleando sodio ó litio como catalizadores, sólo cuando se utiliza la acetona como medio de reacción; en la Memoria se describe el posible mecanismo de iniciación.

4º .-Empleando piperidina como catalizador, el disolvente utilizado juega un papel importantísimo en el proceso, influenciando acusadamente la velocidad de copolimerización, composición del copolímero resultante y peso molecular del mismo.

A medida que crece la constante dieléctrica del medio aumenta el contenido de acrilonitrilo en el copolímero, no lográndose la formación del mismo en disolventes de baja constante dieléctrica, tales como, heptano, benceno y tolueno, en los casos que estos disolventes han sido utilizados (se obtiene poliacroleína).

5º .-La temperatura de reacción condiciona no sólo las velocidades de copolimerización, sino también y de forma acusada la composición del

copolímero, lográndose una mayor incorporación de acrilonitrilo, a medida que crece la temperatura.

6º .-Basándonos en un esquema cinético de copolimerización radical clásico, se han calculado las relaciones de reactividad a -7°C y $+30^{\circ}\text{C}$, para la pareja acroleína(1)-acrilonitrilo(2), empleando piperidina como catalizador. Los valores hallados han sido los siguientes:

Temperatura =====	r_1 =====	r_2 =====
30°C	$32,8 \pm 0,1$	$0,156 \pm 0,03$
-7°C	$16,71 \pm 0,01$	$-0,04$

Parte B =====

1º .-Los intentos de copolimerización de acroleína con varios monómeros epoxídicos, cuando son usados el sodio ó litios como catalizadores, no dieron lugar a copolímero bajo ninguna de las condiciones utilizadas. Se obtuvo en todos los casos homopoliacroleína.

2º .-Empleando la piperidina como catalizador, tiene lugar en gran extensión la formación de un aducto entre el catalizador y el compuesto epoxídico que impide la formación de polímero.

3º .- La formación de copolímero tiene lugar cuando es empleado el cianuro sódico como sistema catalítico, habiendo centrado principalmente nuestro estudio en el copolímero acroleína-óxido - de estireno.

4º .- La naturaleza del disolvente utilizado juega un papel importante sobre el proceso de copolimerización, aumentando la velocidad del mismo a medida que aumenta la constante dieléctrica del disolvente. Asimismo los contenidos en óxido de estireno del copolímero formado, aún manteniéndose en pequeña proporción, aumentan con la - constante dieléctrica del medio de reacción.

5º .- La temperatura juega un papel decisivo, no sólo condicionando la velocidad del proceso, sino también las características del copolímero obtenido.

El descenso de la temperatura, da lugar a un menor contenido del monómero epoxídico en el copolímero, y a un aumento en la selectividad del grupo carbonilo del monómero acroleína. Este aumento de selectividad, implica una disminución de los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos.

Parte C =====

1º .- Utilizando catalizadores tipo aniónico (sodio, litio, piperidina y cianuro sódico), se han lo-

grado preparar copolímeros lineales y solubles de acroleína - acetaldehído y acroleína-benzaldehído.

2º .- De los catalizadores empleados, el cianuro sódico mostró una sensiblemente mayor selectividad en cuanto a la incorporación de la acroleína en el copolímero a través del grupo carbonilo. Se obtienen así copolímeros solubles y fusibles, de peso molecular comprendido entre 900 y 12.000, y con un alto contenido en dobles enlaces, lo cual permite el entrecruzamiento posterior y su transformación en materiales termoeestables, infusibles e insolubles.

3º .- La temperatura de copolimerización ejerce una marcada influencia sobre :

a) la velocidad de copolimerización: a bajas temperaturas (-30°C), se mantiene prácticamente constante hasta conversiones altas; a temperatura por encima de 0°C se observa una caída de velocidad a partir de conversiones relativamente bajas.

b) el peso molecular: el cual crece a medida que la temperatura disminuye.

c) la estructura del copolímero: observándose una mayor selectividad hacia el crecimiento a través del grupo carbonilo de la acroleína a medida que decrece la temperatura (hasta del 91%), y una mayor incorporación de acroleína en el copolímero con el aumento de temperatura de reacción.

Los resultados obtenidos se explican a través del esquema cinético propuesto en la Memoria.

4º .- Las constantes de reactividad calculadas a -30°C, para las dos parejas en estudio, arrojaron los valores que se dan a continuación:

P A R	r_1	r_2
=====	=====	=====
acroleína - benzaldehído	$2,60 \pm 0,07$	$0,95 \pm 0,05$
acroleína - acetaldehído	0,99	0,01

5º .- Las velocidades de copolimerización de la pareja acroleína-benzaldehído son, en idénticas condiciones de trabajo, del orden de 40 veces superiores a las de la pareja acroleína-acetaldehído.



B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

=====

- (1) H. Schulz y H. Wagner : Angew. Chemie, 62
105 (1950)
- (2) H. Wagner (Degussa): Patentes Suizas 101.032
y 101. 145 (1937)
- (3) H. Schulz y H. Wagner (Degussa): Patent. ale
mana 881. 503 (1938) Patent. USA 2.288.306
(1959)
- (4) A. Henglein, W. Shnabel y R.C. Schulz: Ma-
krom. Chemie 31, 181 (1959)
- (5) J.L. Callahan y otros: Patent. U.S.A. 2.941.
007 (1960)
- (6) A. Hausweiler y otros: Patent. alemana 1.079.
615 (1960)
- (7) I.J. Welche: Patent. francesa 1.325.213 (1963)
- (8) G. Marullo y otros: Patent. francesa 1.213.816
(1958)
- (9) H. Mackle y L.E. Sutton: Trans. Faraday Soc.
47, 691 (1951)
- (10) J. Fine y otros: J. Chem. Phys. 23, 601 (1955)
- (11) R. Wagner y otros: J. Chem. Phys. 26, 634 (1957)
- (12) C.A. Coulson: Trans. Faraday Soc. 42, 106
(1946)
- (13) O. Polansky : Monatsh. Chem. 88, 107 (1957)
- (14) R.C. Schulz: Makrom. Chemie 17, 62 (1965)
- (15) R.C. Schulz y otros, Makrom. Chemie 24. 141
(1957)
- (16) W. Kern, R.C. Schulz y H. Cherdron: Patent.
alemana 1.082.054 (1958)
- (17) R.C. Schulz; Kunststoffe 47. 303 (1957)
- (18) R.C. Schulz; Makrom Chemie 17, 62 (1955)

- (19) H. Schulz y H. Warner: Angew. Chemie 62, 105 (1950)
- (20) R. C. Schulz y W. Passman: Makromol Chem. 60, 139 (1963)
- (21) F. Acosta y J. L. Mateo: Rev. Plásticos Modernos n. 145 (Julio 1968)
- (22) R. C. Schulz, Wagner y Kern: IUPAC-Symposium (Praga 1965) Preprint P 140
- (23) R. C. Schulz, Wagner y Kern: Die Makromol. Chemie 100, 208-223 (1967)
- (24) J. L. Mateo, O. Ruiz: Rev. Plásticos Modernos
- (25) C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo: J. Am. Chem. Soc. 72, 48 (1950)
- (26) N. S. Wooding y W. C. Higginson: J. Chem. Soc. 774 (1952)
- (27) Y. Landler: J. Polymer Sci. 8, 63 (1952)
- (28) M. Szwarc: Makromol. Chem. 35, 132 (1960)
- (29) KOROTHOV, y otros A. A., Inter. Symp. Macromol. Chem. Praga 1957; Angew. Chem. 70 85 (1958)
- (30) Rakova y A. A. Korothov: Rubber Chem. Technol. 33, 623 (1960)
- (31) Korothov, A. A. y N. N. Chesnokova: Vysokomolekul. Soedin 2, 365 (1960)
- (32) Korothov, A. A. y K. M. Aleer: Vysokomolekul. Soedin 2, 1811 (1960)
- (33) O'Driscoll, Boudreau, Tobolsky: J. Polymer Sci. 31, 115 (1958)
- (34) O'Driscoll, K. F., y A. V. Tobolsky: J. Polymer Sci. 31, 123 (1958)
- (35) O'Driscoll, K. F., y A. V. Tobolsky: J. Polymer Sci. 37, 363 (1959)
- (36) Kelley D. J. y A. V. Tobolsky: J. Am. Chem. Soc. 81, 1597 (1959)

- (37) Tobolsky A.V. y C.E. Rogers; J. Polymer Sci. 38, 205 (1959)
- (38) Tobolsky A.V. y R.J. Boudrean; J. Polymer - Sci. 51, 556 (1960)
- (39) Zutty N.L. y F.J. Welch; J. Polymer Sci. 43, 445 (1960)
- (40) Kuntz I.; J. Polymer Sci. 54, 569 (1961)
- (41) Spirin Yu. L., D.K. Polyakov; J. Polymer - Sci. 53, 233 (1961)
- (42) Spirin Yu. L., D.K. Polyakov; J. Polymer Sci. 58, 1181 (1962)
- (43) O'Driscoll K.F. J. Polymer Sci. 57, 721 (1962)
- (44) O'Driscoll K.F. y I. Kuntz, Polymer División Preprints 3 (1) 54 (1962)
- (45) C.G. Overberger y N. Yamamoto J. Polymer - Sci. A 1, 4, 3101 (1966)
- (46) Z. Laita y M. Szwarc. J. Polymer Sci. B 6, 197 (1968)
- (47) Lec. C.L., Smid, Szwarc, J. Polymer Sci. 83, 2961 (1961)
- (48) Smid J., y M. Szwarc, J. Polymer Sci. 61, 31 (1962)
- (49) Morton y Ellis J. Polymer Sci. 61, 25 (1962)
- (50) Ellis F.R., Ph D. Dissertati6n, University of Akron (1963)
- (51) R.J. Kern y J. Schaefer J. Am. Sci. 89, 6(1967)
- (52) Patente U.S.A. 2 657 192 (1957)
- (53) R.C. Schulz, H. Cherdran y W. Kern Makromol. Chem. 28, 197 (1958)
- (54) KARLHEINZ RINK, Patent. Alemana 1138224 (1958)
- (55) R.C. Schulz, Kaiser y W. Kern. Makromol. Chem. 58, 160 (1962)
- (56) G.F. D'Alelio y T.F. Huemmer J. Polymer Sci. 5, 77 (1967)

- (57) W. T. Isatsos: U. S. Patent. 3, 093, 506 (1963)
 - (58) E. Bell, V. Campanilo y E. Bergman: U. S. Patent. 3, 093, 506, (1964)
 - (59) W. Goeltner, R. Taunus y P. Schlack; U. S. Patent. 3, 136, 742 (1964)
 - (60) W. Collner; Can. Patent. 661, 820 (1936)
 - (61) H. C. Miller y H. S. Rothrock: U. S. Patent. 2, 657, 192 (1961)
 - (62) M. F. Shostakovsky, G. G. Shvortsova: Patent. U. D. K. 66, 095, 26; 678, 744; 678-13 (1967)
 - (63) H. F. Mark y N. Ogata: J. Polymer Sci. Vol. II, Parte A 3439 (1963)
 - (64) N. S. Wooding y W. C. E. Higginson: J. Chem. Soc. (Londres) 774 (1952)
 - (65) F. C. Foster J. Am. Soc. 72, 1370 (1950)
 - (66) F. C. Foster J. Am. Soc. 74, 2299 (1952)
 - (67) N. L. Zutty y F. J. Welch J. Polymer Sci. 43, 445 (1960)
 - (68) Landler I., Intern. Colloq. on Macromolecules Amsterdam 1949 Compt. Rend 230, 539 (1950)
 - (69) Landler I., J. Polymer Sci. 8, 63 (1952)
 - (70) F. Acosta y J. L. Mateo; Rev. Plásticos Modernos n.ºs. 145-147 (1968)
 - (71) R. C. Schulz Wegner y Kern; Die Makromol Chem. 100, 208-223 (1967)
 - (72) R. C. Schulz, Wegner y Kern; J. Polymer Sci. 16, 989 (1967)
 - (73) R. Gumbs, S. Penzek, J. Jagur Grodzinski y M. Szwarcz, pendiente de publicación.
 - (74) R. K. Graham, D. L. Dunkelberger y E. Goode J. Am. Chem. Soc. 82, 400 (1960)
 - (75) D. E. Paul, D. Lipkin S. I. Weissman; J. Am. Chem. Soc. 80, 5342 (1958)
- D. E. Paul, D. Lipkin J. Chem. Phys. 21, 2227 (1953)

- (77) T.L. Chu y S.C. Yu: J. Chem. Pys, 76, 3367 (1954)
- (78) Jay. K. Kochi: J. Org. Chem. 28, 2 1960 (1963)
- (79) A. Zilkha, P. Neta y Frankel Proc. Chem. Soc. 364 (1960)
- (80) J. F. Garst, D. Walmsley y R. Richards: J. Org. Chem. 27, 2924 (1962)
- (81) M. Szwarc : Makromol. Chem. 35, 133 (1960)
- (82) A.V. Tobols Ky y D. H. Hartley : J. Am Chem. Soc. 84, 1391
- (83) J.H.N. Anal. Chemistry 21, 1207 (1949)
- (84) H.W. Melville y B.D. Stead J. Polymer Sci. 16, 505, 15 (1955)
- (85) Morey y Tamblyn J. Polymer Sci. Applied Phys. 16, 419 (1945)
- (86) Harris y Miller J. Polymer Sci. Applied Phys. 7, 377 (1951)
- (87) Fineman, M. y S.D. Ross J. Polymer Sci. 5, 269 (1950)
- (88) H.F. Mark, Belg. Patent. 600, 317
- (89) Cairns, T.L., E.T. Cline y P.J. Graham. U.S.A. Pat. 2,828, 287 (Mar. 25 1958) Brit. Pat. 809,754 (Mar. 4. 1958)
- (90) Courtaulds Ltd. Brit. Pat. 902,602 (Aug. 1. 1962)
- (91) "Montecatini" Ital. Pat. 620, 872 (May. 25. 1961)
- (92) Hiroshi Takida y K. Noro Chemistry of High - Polymer 22, 243 (1965)
- (93) R. Raff J.L. Cook y B.V. Ettling J. Polymer Sci. A, 3, 3511 (1965)
- (94) K.Noro y S. Yoshioka: Die Makromol. Chem. 83, 35 (1965)
- (95) Zimmerahied. Tesis doctoral, Universidad de Mainz, Alemania (1966)